

Aufbau eines
Quadrupolresonanzspektrographen
Untersuchung der Bindung im
 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ Komplex

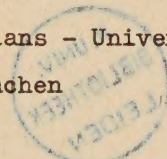
von

RAFAEL LONGINO

1961

Aufbau eines Quadrupolresonanzspektrographen
Untersuchung der Bindung im $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{1}\text{ClO}_4]$ Komplex

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München



vorgelegt
von
Rafael Longino
aus
Göllnitz / CSR
April 1961



1. Referent: Prof. Dr. Dr.h.c. G.M. Schwab

2. Referent: Prof. Dr. A. Faessler

Tag der mündl. Prüfung: 21. Juni 1961

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1957 bis Februar 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G. M. Schwab

möchte ich für sein wohlwollendes Interesse und für die Überlassung des Arbeitsplatzes herzlich danken.

Herrn Dr. J. Voitländer danke ich an dieser Stelle aufrichtig für das Thema und für seine Hilfe beim experimentellen und theoretischen Teil dieser Arbeit. Die lehrreichen Diskussionen mit ihm waren mir sehr nützlich.

Herrn Professor P. J. Bray, Providence Rhode Island bin ich für briefliche Ratschläge beim Aufbau der Apparatur zu Dank verpflichtet.

Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555619_0036

Inhaltsangabe.

A. Einführung in die Kernquadrupol-Resonanzmethode.....	1
B. Das Quadrupolmoment, der Feldgradient und die Resonanz.	
1. Das elektrische Quadrupolmoment des Atomkerns....	2
2. Der Feldgradient des inhomogenen elektrischen Feldes.....	4
3. Die Quadrupolresonanz im klassischen Bild.....	6
4. Die quantenmechanischen Energieeigenwerte des Quadrupolsystems.....	7
5. Die Übergangsfrequenzen beim Kobaltkern.....	8
6. Die Zeemannaufspaltung der Energieeigenwerte....	9
7. Die Halbwertsbreite der Resonanzlinien.....	10
8. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen.....	11
9. Nicht äquivalente Gitterplätze.....	12
10. Resonanz und Hochfrequenzsuszeptibilität.....	13
C. Die Bestimmung des Feldgradienten nach TOWNES und DAILY	
1. Die Bestimmung des Feldgradienten in Atomen....	15
2. Die Abschirmwirkung abgeschlossener, innerer Schalen.....	19
3. Die Bestimmung des Feldgradienten in Molekeln..	21
4. Zwei Beispiele für die Anwendung des Verfahrens von TOWNES und DAILY.....	26
D. Experimentelle Technik.	
1. Die verschiedenen Beobachtungsverfahren.....	33
2. Der Aufbau der Beobachtungsapparatur.....	35
3. Die Arbeitsweise des Pendelrückkopplungsschalters.....	36
4. Der Pendelschaltkreis bei Quadrupolresonanz.....	38
5. Das Breitbandverfahren.....	41
6. Das Schmalbandverfahren.....	43

E. Die Elektronenstruktur in den Dicyclopentadienyl- verbindungen der Übergangsmetalle.	
1. Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen, ihre Kennzeichnung und Bedeutung für die chemi- sche Bindung.....	51
2. s-d Hybridisierung im elektrostatischen Feld....	52
3. Die Cyclopentadienyl-orbitals.....	53
4. Die Struktur des Dicyclopentadienyleisens.....	57
F. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung.	
1. Berechnung der Kopplungskonstanten und des Feld- gradienten.....	60
2. Die Deutung des gefundenen Dubletts.....	61
3. Der Temperaturkoeffizient der Übergangsfre- quenzen.....	62
4. Die Linienbreite der Resonanzsignale.....	62
G. Die Bindungsverhältnisse in der Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$	
1. Die Feldgradienten der Außenelektronen im freien Kobaltatom.....	63
2. Diskussion der Bindung in der $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ Molekel.....	64
H. Zusammenfassung.....	74
I. Literaturangaben.....	75

A. Einführung in die Kernquadrupol-Resonanz-Methode.

Atomkerne, deren räumliche Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, besitzen ein von Null verschiedenes Quadrupolmoment. Dieses Quadrupolmoment kann positives oder negatives Vorzeichen haben und gibt mit seinem Betrag ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie.

Aus der Wellenfunktion eines Elektrons im Atom läßt sich das inhomogene elektrische Feld berechnen, das vom Elektron am Ort des Kerns erzeugt wird. Es wird durch den Feldgradienten beschrieben.

Bei Kristallen, die aus diamagnetischen Molekeln mit teilweise oder rein kovalenter Bindung aufgebaut sind, gibt es ein reines Kernquadrupol-Spektrum. Es entsteht durch Übergänge zwischen Kernquadrupol-Termen. Bei diesen Übergängen ändert der Kern seine Orientierung bezüglich der Symmetrieachse des inhomogenen elektrischen Feldes der Hüllenelektronen. Die Einstellmöglichkeiten des Kerns in diesem Feld sind quantenmechanisch festgelegt und führen zu diskreten Energieniveaus, zwischen denen Übergänge stattfinden.

Die Lage der Terme kann sich ändern, wenn das Atom in einer Molekel gebunden ist, da die räumliche Anordnung der Hüllenelektronen und damit der Feldgradient am Ort des Kerns im allgemeinen anders sein wird als im freien Atom. Die Verschiebung der Terme hat geänderte Übergangsfrequenzen zur Folge.

Die Art der chemischen Bindung in der Molekel ist durch die Anordnung der Valenzelektronen bestimmt. Mit der Quadrupolresonanzmethode ist es daher möglich, aus den gemessenen Übergangsfrequenzen Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in der untersuchten Verbindung zu ziehen.

Die Quadrupolresonanzmethode wurde von H. G. DEHMELT und H. KRUGER (Lit.1) erstmalig zur Untersuchung von Chlorverbindungen angewendet.

B. Das Quadrupolmoment, der Feldgradient und der Resonanzübergang.

1. Das elektrische Quadrupolmoment des Atomkerns(Lit.2).

Um zu einer Definition des Quadrupolmoments zu kommen, berechnen wir die Energie eines Kerns in einem elektrischen Potentialfeld U . Die Ladung des Kerns sei e . Nehmen wir die Kernladung punktförmig an, so gilt für die potentielle Energie W

$$W = eU \quad (1)$$

Um W für einen räumlich ausgedehnten Kern zu berechnen, führen wir ein kartesisches Koordinatensystem ein. Der Nullpunkt liegt im Ladungsmittelpunkt des Kerns, die z' -Achse weist in Richtung des Kernspins. Wir integrieren über das Kernvolumen und erhalten

$$W = \int \rho_N U dV' \quad \rho_N = \text{Kernladungsdichte} \quad (2)$$

Die ortsabhängige Potentialfunktion U entwickeln wir in eine Taylorreihe um den Nullpunkt und setzen diese in Gl. (2) ein.

$$\begin{aligned} W = & U(0) \int \rho_N dV' + U_{x'}(0) \int \rho_N x' dV' + \dots \\ & + \frac{1}{2} \left[U_{x'x'}(0) \int \rho_N x'^2 dV' + U_{y'y'}(0) \int \rho_N y'^2 dV' \right. \\ & \left. + U_{z'z'}(0) \int \rho_N z'^2 dV' \right] + \dots \quad (3) \end{aligned}$$

Der erste konstante Term in Gl. (3) ist für unsere Zwecke ohne Bedeutung. Wenn wir Rotationssymmetrie des Kerns um die z' -Achse annehmen, verschwinden alle Terme, welche die erste Ableitung von U enthalten.

Die Terme mit den 2ten Ableitungen des Potentials sind für uns von Wichtigkeit, während alle höheren Terme, wie Experimente zeigen, vernachlässigt werden dürfen.

Für die Integrale $\int \rho_N x'^2 dV' \dots$ schreiben wir $eQ_{x'x'} \dots$

Aus den Größen $Q_{x'x'}$ bilden wir das Schema

$$\begin{pmatrix} Q_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & Q_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (4)$$

Durch Schema (4), einen auf Hauptachsen transformierten Tensor, wird das elektrische Quadrupolmoment eines Kerns definiert. Da Rotationssymmetrie des Kerns angenommen wurde, ist $Q_{x'x'} = Q_{y'y'}$

Wir nehmen an, daß am Kernort die Laplacegleichung $U_{x'x'} + U_{y'y'} + U_{z'z'} = 0$ erfüllt ist ¹⁾ und erhalten für die Quadrupolwechselwirkungsenergie

$$W_Q = \frac{1}{2} e U_{z'z'} (Q_{z'z'} - Q_{x'x'}) \quad (5)$$

Wegen $r^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$ gilt

$$\int \rho_N x'^2 dV' = \frac{1}{2} \int \rho_N (r^2 - z'^2) dV' \quad (6)$$

Aus (5) und (6) folgt

$$W_Q = \frac{1}{4} U_{z'z'} \int \rho_N (3z'^2 - r^2) dV' \quad (7)$$

In der Kernquadrupolresonanzmethode ist es üblich, mit dem Quadrupolmoment eQ nicht, wie es strenggenommen richtig wäre, den Tensor (4) zu bezeichnen, sondern die skalare Größe $\int \rho_N (3z'^2 - r^2) dV'$. Wir schließen uns dieser Gepflogenheit an. eQ ist ein Maß für die Abweichung der Kernladungswolke von der

1) Diese Annahme bedeutet, daß am Kernort die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Hüllenelektronen gleich Null ist.

Kugelsymmetrie. Für einen Kern, dessen größter (kleinster) Durchmesser mit der Spinachse zusammenfällt, ist eQ positiv (negativ).

Kerne mit dem Kernspin $I=0$ oder $I=\frac{1}{2}$ besitzen kein meßbares Quadrupolmoment. Sie sind in diesem Fall nicht unbedingt kugelsymmetrisch, sondern können unsymmetrische Form haben, das heißt ein sogenanntes "intrinsic moment" besitzen. Infolge der Eigenrotation der Kerne um die Spinachse kann man als quantenmechanische Meßgröße nur den zeitlichen Mittelwert der Kernform erfassen, der für $I=0$ und $I=\frac{1}{2}$ Kugelsymmetrie aufweist.

2. Der Feldgradient des inhomogenen elektrischen Feldes.

Über die Art des Potentialfeldes U sind bisher keine speziellen Annahmen gemacht worden. Die neun 2ten Ableitungen des Potentialfeldes U kann man in ein quadratisches Schema anordnen:

$$\begin{pmatrix} U_{x'x'} & U_{x'y'} & U_{x'z'} \\ U_{y'x'} & U_{y'y'} & U_{y'z'} \\ U_{z'x'} & U_{z'y'} & U_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Durch diesen Tensor ist der elektrische Feldgradient definiert. Nach Hauptachsentransformation verschwinden in einem $x y z$ -System alle nicht diagonalen Matrixelemente von (8).

$$\begin{pmatrix} U_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & U_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & U_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Die z-Achse bilde mit der Spinachse des Kerns den Winkel Θ . Nehmen wir Rotationssymmetrie des Feldgradienten um die z-Achse an, das heißt setzen wir $U_{xx} = U_{yy}$, so folgt aus der Laplacegleichung $U_{xx} = U_{yy} = -\frac{1}{2}U_{zz}$.

Ist $U_{xx} \neq U_{yy}$, so wird die Abweichung von der Rotationssymmetrie durch einen Assymetrieparameter ausgedrückt, für den gilt:

$$\eta = \frac{U_{xx} - U_{yy}}{U_{zz}} \quad (10)$$

Wir betrachten im folgenden immer nur den Fall $\eta = 0$.

Wir können also das inhomogene Feld durch eine einzige skalare Größe beschreiben. Diese Größe U_{zz} wird üblicherweise als Feldgradient q bezeichnet. Dabei ist zu beachten, daß bei der Berechnung des Feldgradienten bezüglich einer anderen Richtung die Formeln für Tensortransformation angewendet werden müssen.

So gilt zum Beispiel:

$$U_{z'z'} = U_{xx} \sin^2 \Theta + U_{zz} \cos^2 \Theta \quad (11)$$

beziehungsweise

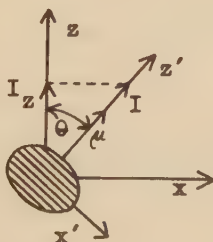
$$U_{z'z'} = U_{zz} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \right) \quad (12)$$

Für die klassische Quadrupolwechselwirkungsenergie erhalten wir aus Gl. (7) und Gl. (12) den Ausdruck:

$$W_Q = \frac{1}{4} eQq \left(\frac{3}{2} \cos^2 \Theta - \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

In Abb. 1 stellt z' die Symmetrieachse des schraffiert gezeichneten Kerns dar, die mit dem Kernspin I und dem magnetischen Dipolmoment μ zusammenfällt.

Abb. 1



z ist die Achse des rotationssymmetrischen elektrischen Feldes, dessen Gradient q auf dieser Achse liegt. In einer Molekel sei diese Achse Symmetrieachse der Molekel.

3. Die Quadrupolresonanz im klassischen Bild.

Die Wechselwirkungsenergie W_Q hängt nach Gleichung (13) vom Winkel Θ ab. Auf den Kern wirkt deshalb ein Drehmoment, das diesen Winkel Θ zu verkleinern sucht. Unter der Wirkung dieses Drehmoments präzediert der Kernspin um die z-Achse. Mit dem Kernspin präzediert auch das Dipolmoment μ . Die Winkelgeschwindigkeit dieser Drehbewegung hängt vom Winkel Θ ab.¹⁾ Die Energie W_Q ist für Θ und $(180^\circ - \Theta)$ jeweils gleich. Das hat zur Folge, daß die Hälfte der Kerne eine Rechtsdrehung und die andere Hälfte eine Linksdrehung ausführt.

Ein linear schwingendes magnetisches Hochfrequenzfeld kann in zwei entgegengesetzt zirkulär polarisierte Komponenten zerlegt werden. Diese magnetischen Wechselfelder üben auf das präzedierende Kern-dipolmoment μ ein Drehmoment aus, dessen Richtung von der wechselseitigen Phasenlage abhängt und das im Zeitmittel verschwindet. Hat das Hochfrequenzfeld die gleiche Kreisfrequenz wie das präzedierende Dipolmoment, so ist die gegenseitige Phasenlage konstant und das Drehmoment ändert den Winkel Θ . Dieser Vorgang wird als Resonanz bezeichnet. Dabei wird dem Hochfrequenzfeld Energie zur Umkehrung entzogen.

Magnetische Wechselfelder werden am Ort eines Kerns

1) Bei der magnetischen Kernresonanz hingegen ist die Drehfrequenz unabhängig vom Winkel Θ .

außer durch das Hochfrequenzfeld auch durch die Präzessionsbewegung benachbarter Kerne sowie durch die Brownsche Bewegung des Gitters erzeugt. Unter Gitter versteht man die ganze Umgebung des Kernsystems. Unter der Wirkung dieser Felder kann der Kern ebenfalls seine Orientierung, das heißt den Winkel Θ ändern. Der Kern gibt dabei Energie an das Gitter ab. Dieser Vorgang bildet die Voraussetzung für die Beobachtbarkeit der Resonanzerscheinung und wird Relaxation genannt.

Die genaue quantenmechanische Fassung dieser Erscheinungen erfolgt in den nächsten Abschnitten.

4. Die quantenmechanischen Energieeigenwerte des Quadrupolsystems.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, bleibt der Betrag der z-Komponente des Kerndrehimpulses während der Präzession konstant. Man kann diesen deshalb zur Kennzeichnung der Energieeigenwerte des Quadrupolsystems benutzen. Wir substituieren den Ausdruck I_z/I für $\cos \Theta$ in Gl. (13) und erhalten

$$H = \frac{1}{8} eQ^* q \frac{3I_z^2 - I^2}{I^2} \quad (14)$$

Die Komponente I_z wird mit m bezeichnet. Um die quantenmechanische Formulierung des am klassischen Modell berechneten Hamiltonoperators zu erhalten, müssen wir noch I^2 durch $I(I+1)$ ersetzen.

$$H = \frac{1}{8} eQ^* q \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(I+1)} \quad (15)$$

Die Eigenwerte sind:

$$E_m = \frac{1}{8} eQ^* q \frac{3m^2 - I(I+1)}{I(I+1)} \quad (16)$$

Wir schreiben Q^x in (15) und (16), weil das Quadrupolmoment von uns in Gl. (7) im $x'y'z'$ -System definiert worden war. Tatsächlich wird Q im allgemeinen für $m=I$, das heißt auf die z -Achse bezogen, angegeben. Um den Zusammenhang zwischen Q und Q^x zu finden, setzen wir in Gl. (7) $\varphi_{m=I}$ für φ_N und $\Theta=0$. Für die Energieeigenwerte $E_{m=I}$ erhalten wir dann:

$$E_{m=I} = \frac{1}{4} q \int \varphi_{m=I} (3z^2 - r^2) dV \quad (17)$$

In Gl. (17) ist das Integral identisch mit eQ . Aus dem Vergleich von (17) mit (16) folgt

$$Q^x = 2Q \frac{I+1}{2I-1} \quad (18)$$

Aus (16) und (18) erhalten wir schließlich

$$E_m = eqQ \frac{3m^2 - I(I+1)}{4(2I-1)I} \quad (19)$$

Diese Beziehung gilt natürlich nur für den Fall $\eta = 0$ wie vorausgesetzt worden war.

5. Die Übergangsfrequenzen beim Kobaltkern.

Kobalt besitzt den Kernspin $I = \frac{7}{2}$. Für die Energieeigenwerte folgt deshalb mit $I = \frac{7}{2}$ aus Gl. (19)

$$\begin{aligned} E_{\pm\frac{7}{2}} &= -\frac{5}{28} eqQ & E_{\pm\frac{5}{2}} &= \frac{1}{28} eqQ \\ E_{\pm\frac{3}{2}} &= -\frac{3}{28} eqQ & E_{\pm\frac{1}{2}} &= \frac{7}{28} eqQ \end{aligned} \quad (20)$$

Die Bedingung $\Delta m = 1$ führt zu 3 Übergangsfrequenzen:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{h} (E_{\pm\frac{3}{2}} - E_{\pm\frac{1}{2}}) = \frac{2}{28} \frac{eqQ}{h} \\ \nu_2 &= \frac{1}{h} (E_{\pm\frac{5}{2}} - E_{\pm\frac{3}{2}}) = \frac{4}{28} \frac{eqQ}{h} \\ \nu_3 &= \frac{1}{h} (E_{\pm\frac{7}{2}} - E_{\pm\frac{5}{2}}) = \frac{6}{28} \frac{eqQ}{h} \end{aligned} \quad (21)$$

Für das Verhältnis dieser Frequenzen folgt:

$$\nu_3 : \nu_2 : \nu_1 = 3 : 2 : 1$$

Die Größe $\frac{eqQ}{h}$ wird als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet. Ihre Dimension ist ersichtlich sec^{-1} .

In der angelsächsischen Literatur ist es üblich statt $\frac{eqQ}{h}$ nur eqQ zu schreiben. Am Zahlenwert sowie an der Dimension von $\frac{eqQ}{h}$ ändert sich dabei nichts.

6. Die Zeemannaufspaltung der Energieeigenwerte.

Die Energieeigenwerte des Quadrupolsystems sind entartet, weil die Energie in Gleichung (19) vom Quadrat der Quantenzahl m abhängt. Diese Entartung wird durch Anlegen eines statischen Magnetfeldes an das Quadrupolsystem aufgehoben.

Fällt die Richtung des Magnetfeldes mit der z -Achse des Kerns zusammen, so gilt für die Aufspaltung der Energieeigenwerte

$$\Delta E_m = -\frac{\mu H m}{I} \quad (23)$$

Für ein senkrecht zur z -Achse orientiertes Magnetfeld verschwindet für $|m| \neq \frac{1}{2}$ die Störungsenergie

ΔE_m in erster Näherung.

Für $m = \pm \frac{1}{2}$ ergibt die Rechnung zwei neue Zustände, deren energetische Abstände von den ungestörten Zuständen gegeben sind durch

$$\Delta E_{1,2} = \pm \left(1 + \frac{1}{2}\right) \frac{\mu H}{2I} \quad (24)$$

Sind in einem Quadrupolsystem die z -Achsen der Kerne statistisch im Raum orientiert, so ist die Energieaufspaltung ΔE_m der Zustände der verschiedenen Kerne im allgemeinen verschieden groß, weil die z -Komponenten eines äußeren statischen Magnetfeldes von der

Orientierung der z-Achsen abhängig sind. Als Folge davon streuen die Übergangsfrequenzen der einzelnen Kerne um die Übergangsfrequenz, die dem ungestörten System entspricht. Der Streubereich hängt von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ab.

Legt man an eine polykristalline Probe ein schwaches Magnetfeld an, so beobachtet man eine Verbreiterung der Resonanzlinie, weil sich die einzelnen Resonanzlinien überlagern. Beim Anlegen eines starken Magnetfeldes ist die Verbreiterung so groß, daß die Resonanzlinie verschwindet.

Wegen der Zeemannverbreiterung können im allgemeinen in paramagnetischen Verbindungen keine Resonanzlinien beobachtet werden.

7. Die Halbwertsbreite der Resonanzlinien.

Den Übergängen zwischen den Energiezuständen des Quadrupolsystems entsprechen diskrete Frequenzen.

$$\nu = \frac{1}{h} (E_{m+1} - E_m) \quad (25)$$

Jede dieser Frequenzen führt theoretisch zu einer monochromatischen Resonanzlinie. Tatsächlich beobachtet man aber bei Quadrupolresonanzuntersuchungen endliche Halbwertsbreiten. Die Ursache dafür liegt in Wechselwirkungen zwischen den Kernen, Gitterstörungen verschiedener Art, thermischen Schwingungen und Rotationen der Molekeln und deren Rückwirkung auf die Kerne. Man kann deshalb aus den beobachteten Halbwertsbreiten Rückschlüsse auf die eben genannten Erscheinungen ziehen. T. P. DAS und E. L. HAHN (Lit.:3) geben eine ausführliche theoretische Behandlung dieser Effekte und vergleichen sie mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial.

Das von uns angewandte Pendelrückkopplungsverfahren eignet sich für Linienbreitenuntersuchungen nicht. Wir wollen deshalb hier nur auf zwei linienverbreitende Effekte eingehen, die für die vorliegenden Untersuchungen von Bedeutung waren.

Intermolekulare Wechselwirkungen können den Feldgradienten am Kern verändern. In Molekeln, die sich an der Oberfläche eines Kristalls befinden, wird daher der Feldgradient andere Werte annehmen als im Inneren des Kristalls. Die dadurch entstehende Linienverbreiterung ist umso größer, je mehr Molekeln in der Oberfläche der Kristalle liegen, das heißt je mikrokristalliner die Probe ist. Eine quantitative Theorie liegt nicht vor, da die auftretenden Wechselwirkungen schwer analytisch faßbar sind.

Rotationsbewegungen von Molekeln oder Atomgruppen bewirken ebenfalls eine Verbreiterung der Resonanzlinie. Diese Rotation wird durch Potentialwälle verhindert¹⁾. Je höher die Temperatur des Kristalls ist, umso mehr Molekeln besitzen genügend Energie, um die Potentialwälle zu überwinden und zu rotieren. Durch die Rotation wird der Feldgradient moduliert, sodaß in einem breiteren Spektralbereich die Resonanzbedingung erfüllt ist. Wegen der regellosen Bewegung der Molekeln in Flüssigkeiten können Quadrupolresonanzen in flüssigen Verbindungen nicht beobachtet werden.

8. Die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolresonanzfrequenzen.

Die Quadrupolresonanzfrequenzen nehmen mit steigender

1) gehinderte Rotationen

Temperatur linear ab. Diese Abnahme beschreibt man durch einen Koeffizienten β , der definiert ist durch die Beziehung

$$\beta = - \frac{d\nu}{\nu^0} \frac{1}{dT} \quad (26)$$

Der Betrag dieses Koeffizienten liegt größenordnungsmäßig bei $10^{-4} \text{ grad}^{-1}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen rührt von Rotationsschwingungen der Molekeln her, die den Feldgradienten modulieren. Von Ramanuntersuchungen weiß man, daß diese Schwingungen mit viel höheren Frequenzen erfolgen, als die Quadrupolübergänge. Man darf daher den Feldgradienten mitteln, wobei man einen temperaturabhängigen Mittelwert erhält. Für den gemittelten Feldgradienten q' ergibt die Rechnung:

$$q' = q \cdot \left(1 - \frac{3}{2} \frac{kT}{C}\right) \quad (27)$$

C entspricht der Direktionskraft eines harmonischen Oszillators. Setzt man für C Werte aus Ramanuntersuchungen ein, erhält man größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den bei Quadrupolresonanzuntersuchungen gemessenen Werten.

9. Nicht äquivalente Gitterplätze.

Befindet sich in der Elementarzelle mehr als ein Quadrupolkern, so besteht die Möglichkeit, daß diese Kerne hinsichtlich des Feldgradienten nicht äquivalente Plätze besetzen. Man unterscheidet zwei Arten:

a) Bei chemisch inäquivalenten Gitterplätzen sind die Komponenten des auf seine Hauptachsen bezogenen Feldgradienten von Gitterplatz zu Gitterplatz in der Ele-

mentarzelle verschieden. Im Resonanzspektrum erscheint eine entsprechende Anzahl nahe bei einander liegender Linien.

b) Bei physikalisch inäquivalenten Gitterplätzen sind zwar die Komponenten untereinander gleich, aber die Richtungen der Hauptachsen sind für die einzelnen Gitterplätze verschieden. Physikalisch inäquivalente Gitterplätze können nur bei Einkristallen durch ihre verschiedene Zeemanaufspaltung unterschieden werden.

10. Resonanz und Hochfrequenzsuszeptibilität.

Im Abschnitt B3 ist das Verhalten des Korns bei Quadrupolresonanz klassisch veranschaulicht worden. In diesem Abschnitt beschreiben wir den Resonanzvorgang quantenmechanisch und betrachten seine Rückwirkung auf den Hochfrequenzkreis (Lit.:3).

Wir beschränken uns bei unseren Betrachtungen auf zwei Energiezustände E_m und E_{m+1} . Es sei $E_{m+1} > E_m$. Diese Zustände seien mit N_m beziehungsweise N_{m+1} Kernen besetzt.

Im Resonanzfall erfüllt die Frequenz des Oszillators die Bedingung

$$h\nu = E_{m+1} - E_m \quad (28)$$

Wir müssen bei der Resonanz zwei Vorgänge unterscheiden:

a) Die N_m Kerne absorbieren mit der Übergangswahrscheinlichkeit $W_{m \rightarrow m+1}$ Energiequanten des Hochfrequenzfeldes und gehen in den Zustand E_{m+1} über. In der Sekunde gehen $W_{m \rightarrow m+1} N_m$ Kerne über und absorbieren die Energie $\mathcal{E}_1 = h\nu W_{m \rightarrow m+1} N_m$;

b) Die N_{m+1} Kerne ihrerseits gehen mit der Wahrscheinlichkeit $W_{m+1 \rightarrow m}$ vom Zustand E_{m+1} in den Zustand E_m über. Bei diesem, als induzierte Emission bezeichneten Vorgang wird in der Sekunde die Energie $\mathcal{E}_2 = h\nu W_{m+1 \rightarrow m} N_m$ vom Kernsystem an das Hochfrequenzfeld abgegeben.

Das Kernsystem absorbiert daher in der Sekunde die Energie $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$ aus dem Hochfrequenzfeld. Für die Übergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$W_{m+1 \rightarrow m} = W_{m \rightarrow m+1} \quad (29)$$

Eine Nettoabsorption, das heißt $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 > 0$, ist daher nur möglich, solange der untere Zustand stärker besetzt ist. Das ist anfangs auch der Fall, da die Besetzung der Boltzmannverteilung gehorcht.

Unter der Wirkung des Hochfrequenzfeldes würde bald $N_{m+1} = N_m$ sein, das heißt Sättigung eintreten. Eine weitere Energieabsorption wäre insgesamt nicht möglich und das Resonanzverfahren nicht durchführbar. Nun stehen aber die Kerne untereinander und mit dem Gitter in Wechselwirkung. Das Kernsystem tritt dabei mit Gitterbausteinen der entsprechenden thermischen Schwingungsfrequenzen in ähnliche Wechselwirkung wie mit dem Hochfrequenzfeld und gibt seine überschüssige Energie ab. Wir wollen auf Einzelheiten nicht eingehen und nur erwähnen, daß die thermischen Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{m+1 \rightarrow m}^T$ und $W_{m \rightarrow m+1}^T$ einander nicht gleich sind und daß bei der Wechselwirkung mit dem Gitter die Übergänge $\Delta m = \pm 2$ vorherrschen.

Diese Relaxationsvorgänge halten die Boltzmannverteilung der Kerne aufrecht und ermöglichen so dauernde Energieabsorption aus dem Hochfrequenzfeld.

Die Energieabgabe an das Kernsystem bewirkt eine Änderung der Güte und der Induktivität des Hochfrequenz-

schwingkreises. Man ordnet dem Kernsystem eine komplexe Hochfrequenzsuszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$ zu, wobei χ' der Änderung der Induktivität und χ'' der Änderung der Güte Rechnung trägt¹⁾. Bei einem Pendeloszillator wird die Änderung dieser Güte zur Beobachtung ausgenutzt. Für die Güte eines Schwingkreises gilt:

$$Q = \frac{R_d}{\omega L} \quad \begin{array}{l} R_d = \text{Dämpfungswiderstand des Kreises} \\ \omega = \text{Kreisfrequenz des Oszillators} \\ L = \text{Kreisinduktivität} \end{array} \quad (30)$$

Für die Güteänderung ΔQ des Schwingkreises im Resonanzfall gilt:

$$\Delta Q = -4\pi \xi \chi'' Q^2 \quad \xi = \text{Füllfaktor d. Probe} \quad (31)$$

Bei Resonanz nimmt der Resonanzdämpfungswiderstand, wie aus Gleichung (30) und (31) folgt, ab. Die Wirkung dieser Abnahme auf den Betrieb eines Pendeloszillators wird in Abschnitt E3 erörtert.

C. Die Bestimmung des Feldgradienten nach TOWNES und DAILY.

Die Ausführungen dieses Kapitels stützen sich auf eine Arbeit von C. H. TOWNES (Lit.: 4).

1. Die Bestimmung des Feldgradienten in Atomen.

Zunächst berechnen wir den Feldgradienten, den eine Punktladung e im Abstand r am Kernort erzeugt.

Für das elektrostatische Potential U gilt allgemein:

$$U = \frac{e}{r} = \frac{e}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (32)$$

1) Dispersions- und Absorptionsglied

2) Füllfaktor = $\frac{\text{Volumen der Probe}}{\text{Volumen der Schwingspule}}$

Durch zweimalige Differentiation nach z erhalten wir den Feldgradienten, bezogen auf die z -Richtung.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = q = e \frac{3z^2 - r^2}{r^5} = e \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \quad (33)$$

$z = r \cdot \cos \theta$, θ der Winkel zwischen Radiusvektor und z -Achse.

Ersetzen wir die Punktladung e durch $\psi_{nlm}^* \psi_{nlm} dV$, wobei ψ_{nlm} die Wellenfunktion eines Elektrons darstellt, und integrieren über den ganzen Raum so erhalten wir den Feldgradienten, den dieses Elektron erzeugt.

$$q_{nlm} = -e \int \psi_{nlm}^* \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3} \psi_{nlm} dV \quad (34)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich im Atom der Feldgradient, den ein Elektron erzeugt, berechnen, sofern dessen Wellenfunktion bekannt ist. Der Angularteil des Integrals läßt sich berechnen, wobei man erhält

$$q_{nlm} = \frac{2e[3m^2 - 1(1+1)]}{(2l-1)(2l+3)} \left(\frac{1}{r^3} \right) = \left[1 - \frac{3m^2}{1(1+1)} \right] q_{nl0} \quad (35)$$

Zur Berechnung des Feldgradienten müssen wir die Grösse $\left(\frac{1}{r^3} \right)$ kennen. Für das Wasserstoffatom gilt die Beziehung

$$\left(\frac{1}{r^3} \right) = \frac{z^3}{n^3 1(1+\frac{1}{2})(1+1) a_0^3} \quad (36)$$

$a_0 = \text{Bohr-Radius}$

Bei Atomen mit höherer Ordnungszahl gilt diese Beziehung nicht, weil die Kraftwirkung des Kerns auf das betrachtete Elektron durch innere Elektronen teilweise abgeschirmt wird. Man könnte zwar n und Z modifizieren und so die Gültigkeit von Gl. (36) auch auf andere Atome ausdehnen, doch begrenzt die Un-

sicherheit in der Zuordnung eines Korrekturwertes für Z die Genauigkeit dieses Verfahrens.

Mit Hilfe von empirischen Daten kann man jedoch $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ für Elektronen in Atomen höherer Ordnungszahl mit guter Genauigkeit bestimmen. Wir besprechen zwei Methoden und geben dann ein Beispiel für deren Anwendung.

- a) Ist eine äußere Unterschale (zum Beispiel die 3d-Schale) mit nur einem Elektron besetzt, beziehungsweise fehlt zur gefüllten Unterschale nur ein Elektron, so ist die spektroskopisch bestimmbare Feinstrukturdublettaufspaltung $\Delta\nu$ eines Terms in Abhängigkeit von $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ gegeben durch:

$$\Delta\nu = Z_i \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{r^3}\right) \alpha^2 a_0^3 R \quad (37)$$

α Sommerfeldkonstante

R Rydbergkonstante

Werte für Z_i können aus den Atomspektren berechnet werden. Bei schwereren Atomen kann für Z_i etwa $Z-4$ für ein p-Elektron, und $Z-10$ für ein d-Elektron gesetzt werden.

Bezüglich relativistischer Korrekturfaktoren in Gl. (37), die hier vernachlässigt werden können, sei auf die Arbeit von TOWNES (Lit.:4) verwiesen.

Für den Feldgradienten erhält man aus (35) und (37)

$$q_{n10} = - \frac{21 \left(1 + \frac{1}{2}\right) e \Delta\nu}{(21+3) \left(1 + \frac{1}{2}\right) (-21+1) R \alpha^2 a_0^3 Z_i} \quad (38)$$

- b) Aus der Feinstrukturaufspaltung spektroskopischer Terme läßt sich der Spin-Bahnpkopplungsparameter ξ eines Elektrons bestimmen. Man kann daher zur Ermittlung von $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ auch diesen Parameter benutzen. R. E. TREES

(Lit.:5) gibt die folgende Beziehung an, bei welcher wir wieder einen relativistischen Korrekturfaktor vernachlässigen:

$$\xi_{nl} = R \alpha^2 a_0^3 Z_i \left(\frac{1}{r^3} \right) \quad (39)$$

Für den Feldgradienten gilt dann:

$$q_{nl0} = \frac{2 \cdot 1 \cdot (1+1) e \xi_{nl}}{(2 \cdot 1 - 1)(2 \cdot 1 + 3) R \alpha^2 a_0^3 Z_i} \quad (40)$$

Diese Beziehung ist auch dann anwendbar, wenn die Außenschale mit mehr als einem Elektron besetzt ist.

Als Anwendungsbeispiel berechnen wir den Feldgradienten, den ein 3d-Elektron im freien, ungeladenen Kobaltatom am Kernort erzeugt. Wir gehen dabei von der Konfiguration $3d^9$ aus. Aus C. E. MOORE: "Atomic Energy Levels" 1952 erhalten wir $\Delta v = 955$. Mit $Z_i = 27 - 10$ und $l=2$ erhalten wir aus Gl. (38)

$$q_{320}(\Delta v) = 7,3 \cdot 10^{15}$$

Mit $\xi_{32} = 390$ (private Mitteilung von T. M. DUNN, London) erhält man aus Gl. (40) ebenfalls

$$q_{320}(\xi) = 7,3 \cdot 10^{15}$$

Für den Feldgradienten eines 3d-Elektrons der Konfiguration $3d^8$ des CoII -Ions¹⁾ werden wir in Abschnitt G-1 den Wert $q = 8,6 \cdot 10^{15}$ errechnen.

Dieses Ergebnis ist qualitativ gut verständlich. Da im positiv geladenen CoII -Ion die Zahl der den Kern ab-

1) In der hier angewendeten spektroskopischen Bezeichnungsweise gibt CoI das neutrale Atom, CoII das einfach positiv geladene Ion an.

schirmenden Elektronen um 1 kleiner ist, wird das betrachtete 3d-Elektron vom Kern stärker angezogen. Es ist daher im Mittel näher am Kern und erzeugt dort einen größeren Feldgradienten.

2. Die Abschirmwirkung abgeschlossener, innerer Schalen.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde darauf hingewiesen, daß wegen der Abschirmwirkung innerer Schalen der Feldgradient eines Außenelektrons nicht mit Hilfe der für das Wasserstoffatom geltenden Beziehung (36) berechnet werden kann. Der Einfluß der inneren Schalen ist indirekter Art, indem die auf das Valenzelektron wirkende Anziehungskraft des Kerns verringert wird. Als Folge davon ändert sich der mittlere Abstand zwischen Kern und Valenzelektron, wobei der Feldgradient nach Gl. (35) ebenfalls seinen Wert ändert. Es gibt nun auch einen direkten Einfluß abgeschlossener, innerer Schalen auf den Feldgradienten.

Betrachten wir etwa ein p-Valenzelektron und als Repräsentant einer abgeschlossenen Schale ein s-Elektron. Durch diese spezielle Annahme wird die Allgemeingültigkeit unserer Betrachtungen nicht beeinträchtigt, da ein s-Elektron kugelsymmetrische Ladungsverteilung aufweist wie jede abgeschlossene p- oder d-Schale. Das s-Elektron habe die Eigenfunktion ψ_{n00} . Durch die Coulombabstoßung zwischen p-Elektron und s-Elektron wird die vorher kugelsymmetrische Ladungsverteilung des letzteren etwas verzerrt. Man kann sagen: der s-orbital hat etwas d-Charakter bekommen. Die Wellenfunktion des s-Elek-

trons ist gegeben durch $\psi_{n'00} + \varepsilon \psi_{n''22}$. Das wirkt sich in zweifacher Art auf den Feldgradienten aus. Anschaulich bedeutet das:

Im Abstand $\bar{r}_p$ vom Kern, d. h. am Ort des p-Elektrons wird durch Coulombabstoßung dort, wo die Ladungsdichte des p-Elektrons groß ist, die Ladungsdichte des s-Elektrons verkleinert. Entsprechend nimmt die Ladungsdichte des s-Elektrons überall dort zu, wo die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das p-Elektron gering ist. Haben $\psi_{n'00}$ und $\psi_{n''22}$ gleiches Vorzeichen, so ist ε deswegen negativ zu nehmen. Die neue Ladungsverteilung des s-Elektrons gleicht die Unsymmetrie des p-Elektrons daher etwas aus und verkleinert so den vom p-Elektron hervorgerufenen Feldgradienten. Diese Abschirmwirkung innerer Schalen wird in der angelsächsischen Literatur "shielding" genannt.

Betrachten wir nun die Verhältnisse in Kernnähe. Wenn wir annehmen, daß $\psi_{n'00}$ beim Übergang von $\bar{r}_p$ in Kernnähe das Vorzeichen gewechselt, $\psi_{n''22}$ sein Vorzeichen aber beibehalten hat, so ist die Ladungsdichte des s-Elektrons jetzt dort größer, wo die Ladungsdichte des p-Elektrons groß ist und umgekehrt. Die Unsymmetrie in der Ladungsverteilung des p-Elektrons wird durch das s-Elektron verstärkt: der Feldgradient wird größer. Diese Erscheinung wird "antishielding" genannt.

Da Ladungen in Kernnähe, wie aus Gl. (35) wegen des Faktors $\left(\frac{1}{r^3}\right)$ ersichtlich, am Kernort größere Beiträge zum Feldgradienten liefern, ist es verständlich, daß "antishielding"-Effekte um ein oder zwei Größenordnungen die "shielding"-Effekte übertreffen können.

Ob in einem gegebenen Fall der eine oder der andere Abschirmeffekt überwiegt, hängt von der Art der je-

weiligen wellenfunktion ab. Da diese Effekte rechnerisch schwer zu erfassen sind, wurden theoretische Untersuchungen nur an den leichtesten Atomen vorgenommen (Lit.:6). Die von den einzelnen Autoren angegebenen Zahlenwerte unterscheiden sich teilweise sogar im Vorzeichen.

Die bei Quadrupolresonanzuntersuchungen erzielbaren Genauigkeiten sind durch die ungenügend bekannten Abschirmwirkungen begrenzt. Man muß mit Fehlern von etwa 10% bis 20% rechnen.

3. Die Bestimmung des Feldgradienten in Molekeln.

Grundsätzlich ließe sich die Ladungsverteilung der Elektronen in einer Molekel und damit auch ihr Feldgradient am Ort des betrachteten Kerns mit Hilfe von Gleichung (34) berechnen, wenn die genauen Wellenfunktionen der Elektronen gegeben wären. Da in Gl. (34) der Abstand zwischen feldgradienterzeugendem Ladungselement und Kernmittelpunkt mit der dritten Potenz in den Nenner des Integranden eingeht, ist die Ladungsverteilung in Kernnähe wegen der großen Werte des Integranden nicht vernachlässigbar. Die einfachen Näherungsfunktionen, die bei bindungstheoretischen Untersuchungen für die Wellenfunktionen der Elektronen verwendet werden, geben jedoch in Kernnähe die Elektronenverteilung nur ungenau an. Bei Bindungsproblemen ist diese Einschränkung ohne Bedeutung, weil die Vorgänge da im wesentlichen auf den Rand der Atome beschränkt bleiben. Überdies ergeben zwei nicht völlig gleiche Wellenfunktionen bei der Berechnung der Bindungsenergie in erster Näherung den gleichen Wert, sodaß Näherungsfunktionen völlig ausreichen.

TOWNES und DAILY haben eine Methode angegeben, bei der aus empirischen, atomaren Daten mit Hilfe von einigen theoretischen Überlegungen ohne Kenntnis der molekularen Wellenfunktionen der Feldgradient mit brauchbarer Genauigkeit berechnet werden kann.

Das Verfahren von TOWNES und DAILY (Lit.: 4) wird im folgenden beschrieben und an zwei Beispielen erläutert.

In einer Molekel setzt sich der Feldgradient am Ort eines bestimmten Kerns aus 3 Beiträgen verschiedenen Ursprungs zusammen:

1. Valenzelektronen des Atoms, für welches der Feldgradient berechnet werden soll und das in der Molekel an ein oder mehrere andere Atome gebunden ist.
2. Abweichungen von der Rotationssymmetrie innerer, abgeschlossener Schalen um den betrachteten Kern (Abschirmeffekte).
3. Ladungen, die auf benachbarten Atomen oder Ionen angeordnet sind.

Wie gezeigt werden wird, kann Beitrag Nr. 1 leicht und mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden, während die Beiträge Nr. 2 und 3 gegenüber 1 meist vernachlässigbar klein sind.

Im freien Atom ist der Zustand eines Valenzelektrons durch die Quantenzahlen n , l , m bestimmt und wird durch die Atomeigenfunktion ψ_{nlm} beschrieben. Nach erfolgter Molekelbildung bewegt sich das Valenzelektron auf einer neuen Bahn, die durch die Molekeleigenfunktion ψ beschrieben wird. Diese Wellenfunktion kann natürlich immer als Linearkombination in einem vollständigen Orthogonalsystem dargestellt werden. Als Orthogonalsystem wählen wir die Atomeigenfunktionen des betrachteten Atoms. Wir können dann die

Molekeleigenfunktion ψ schreiben als

$$\psi = \sum_{nlm} a_{nlm} \psi_{nlm} \quad (41)$$

Der Vorteil dieser Darstellung liegt darin, daß einerseits die größeren Terme in (41) aus Annahmen über die Bindung in der Molekel einigermaßen genau bekannt sind, und andererseits nur die ersten Terme, die den untersten Atomzuständen entsprechen, einen bedeutenden Beitrag zum Feldgradienten liefern. Gleichungen (34) und (41) ergeben:

$$\begin{aligned} q &= e \int \psi^* \left(\frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r^3} \right) \psi \, dV \\ &= \sum_{nlm} |a_{nlm}|^2 q_{nlmnlm} + \sum a_{nlm} a_{nlm'}^* q_{nlm, n'l'm'} \quad (42) \end{aligned}$$

wobei

$$q_{nlm, n'l'm'} = e \int \psi_{nlm'}^* \left(\frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r^3} \right) \psi_{nlm} \, dV \quad (43)$$

Die gestrichenen Quantenzahlen gehören zur konjugierten Wellenfunktion ψ^* . In der ersten Summe von (42) sind alle Glieder zusammengefaßt, für die gilt: $n = n'$, $l = l'$, $m = m'$. Die zweite Summe enthält alle übrigen Summanden. Für $q_{nlm, nlm}$ schreiben wir abgekürzt q_{nlm} . Gleichung (42) gibt als unendliche Reihe zwar den Feldgradienten q am betrachteten Kern in der Molekel exakt an, ist aber in dieser Form mathematisch nicht weiter behandelbar. Es soll nun gezeigt werden, daß fast alle Glieder in (42) vernachlässigt werden können, ohne daß sich q um mehr als einige Prozent ändert.

Zu diesem Zweck untersuchen wir zunächst, wie sich q_{nlm} als Funktion der Quantenzahlen n , l , m ändert. Wir führen die Betrachtung für den Fall $m = 0$ durch.

Für q_{n10} gilt nach Gleichung (35)

$$q_{n10} = \frac{21 (1+1) e}{(21-1)(21+3)} \left(\frac{1}{r^3} \right)$$

Im Falle wasserstoffähnlicher Wellenfunktionen gilt:

$$q_{n10} = \frac{4Z^3 \cdot e}{n^3 a_0^3 (21-1)(21+1)(21+3)} \quad (44)$$

In Gleichung (44) geht n und l mit der 3ten Potenz in den Nenner ein. Mit wachsendem n und l konvergiert daher q_{n10} schnell gegen Null. Berücksichtigt man noch die abschirmende Wirkung innerer Elektronenschalen auf die Kernladung, d. h. führt man in Gleichung (44) die effektive Kernladungszahl Z_{eff} ein, so wird wegen $Z_{\text{eff}} < Z$ die Konvergenz noch besser.

Mit Hilfe der spektroskopisch gemessenen Feinstruktur-doublettaufspaltung $\Delta\nu$ und Gleichung (38) läßt sich q_{n10} für verschiedene n und l-Werte des jeweiligen Atoms berechnen. In der gemessenen Größe $\Delta\nu$ ist die oben genannte Abschirmkorrektur automatisch enthalten. (Lit.:7). Dabei ergibt sich, daß q_{n10} für die niedrigste p-Funktion der Halogene beispielsweise um den Faktor 10 größer ist, als q_{n10} für eine höhere Funktion. Ist daher der Koeffizient $|a_{n10}|^2$ in Gleichung (42) für die niedrigste p-Funktion genügend groß, so dürfen in der ersten Summe von (42) die übrigen Summanden, die höhere Funktionen darstellen, vernachlässigt werden, ohne daß der dadurch entstehende Fehler von q mehr als 5% bis 10% beträgt.

Es wird nun gezeigt werden, daß in Gl. (42) die zweite Summe gegenüber $|a_{n10}|^2 q_{n10}$ für die unterste p-Funktion ebenfalls vernachlässigt werden kann.

Zunächst ist $q_{nlm,n'l'm'} = 0$ außer für $m = m'$ und entweder $l = l' \neq 0$ oder $l = l' \pm 2$. Das folgt aus Gl. (34), weil der winkelabhängige Faktor der Wellenfunktionen ψ_{nlm} sphärisch harmonisch ist. Die übrigen, von Null verschiedenen Summanden der zweiten Summe in Gl. (42) sind in der Regel ebenfalls klein verglichen mit dem Beitrag der untersten p-Funktion. Es sind nämlich sowohl die $q_{nlm,nl+2m}$ als auch die Koeffizienten $a_{nlm} a_{nl+2m}^*$ klein. Zur Erklärung sei angenommen, daß in Gl. (42) die größte Komponente zur Wellenfunktion ψ ein tiefliegender p-Term $a_{n10} \psi_{n10}$ liefert. In der zweiten Summe von Gl.(42) sind dann diejenigen Glieder am größten, welche den Faktor a_{n10} enthalten. Wegen der Bedingung $l = l' \neq 0$ oder $l = l' \pm 2$ enthalten diese Glieder Produkte, in denen die betrachtete p-Funktion mit höheren p- und f-Funktionen multipliziert ist. Die entsprechenden Werte von $q_{nlm,n'l'm'}$ sind etwas kleiner als das geometrische Mittel von q_{nlm} und $q_{n'l'm'}$.

Da aus energetischen Gründen s-p-Hybridisierung besonders günstig ist, darf erwartet werden, daß Hybridisierung zwischen einer p-Funktion und einer anderen p- oder f-Funktion gering ist. Dann ist auch der Koeffizient $a_{nlm} a_{n'l'm'}^*$ in diesen Termen klein und sie können vernachlässigt werden.

Statt Gleichung (42) kann man deshalb angenähert schreiben

$$q = |a_{nlm}|^2 q_{nlm} \quad (45)$$

wobei "n,l,m" die unterste p-Funktion charakterisiert.

Es bleibt nun noch der Beitrag benachbarter Atome oder Ionen sowie derjenige verzerrter innerer Schalen zum Feldgradienten zu untersuchen.

Ein benachbartes Ion mit einer mittleren Ladung $\frac{1}{2}e$ im

Abstand $2 \text{ \AA}$ vom betrachteten Kern erzeugt dort einen Feldgradienten q von $3 \cdot 10^{13}$ el.stat. Einheiten. Vergleichsweise erzeugt ein $2p$ -Elektron des Fluors ein q von $-21 \cdot 10^{15}$ el.stat. Einheiten. Der Beitrag benachbarter geladener Teilchen kann daher immer dann vernachlässigt werden, wenn nicht Valenzelektronen sich hinsichtlich des Feldgradienten in ihrer Wirkung ganz oder zum größten Teil aufheben.

Innere Schalen können entweder durch benachbarte Ionen oder Valenzelektronen im Atom selbst verzerrt werden¹⁾. Im ersteren Fall wurde der Beitrag der Rumpfelektronen zum Feldgradienten eines p -Elektrons von FOLEY, STERNHEIMER und TYCKO (Lit.: 8) zu etwa einigen Prozent berechnet. Im zweiten Fall liegen für den Beitrag zu q keine Berechnungen vor. Er wird zu 10% bis 20% geschätzt.

4. Zwei Beispiele für die Anwendung des Verfahrens von TOWNES und DAILY.

1. Beispiel: Wir betrachten zwei Atome A und B mit abgeschlossenen inneren Schalen, die kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzen, und je einem p -Valenzelektron. Lassen wir die beiden Atome eine rein kovalente Bindung eingehen, dann bewegen sich beide p -Elektronen auf einer Bahn, deren Wellenfunktion in der "molecular orbital"-Theorie gegeben ist durch

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\psi_A + \psi_B)}{\sqrt{1 + S}} \quad (46)$$

ψ_A und ψ_B sind die Wellenfunktionen der p -Elektronen von Atom A und Atom B mit der Projektion $m = 0$

1) siehe Seite 19

des Bahndrehimpulses auf die Verbindungsachse von Atom A und Atom B. Für das Überlappungsintegral S gilt:

$$S = \int \psi_A \psi_B dV \quad (47)$$

In der Reihenentwicklung (41) für ψ ist wegen (47)

$$a_{n10} = \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}} \quad \text{Für den Beitrag zum Feldgradienten, geliefert von einem p-Elektron,}$$

ergibt sich nach Gl. (45) die Größe $\frac{1}{2(1+S)} a_{n10}$.

Vom Beitrag von ψ_B ist abgesehen worden, weil dieser nach den Überlegungen des vorigen Abschnitts klein ist. Für den gesamten Feldgradienten gilt daher

$$q = \frac{1}{1+S} a_{n10} \quad (48)$$

Der Einfluß von S auf q in Gleichung (48) ist mehrfach untersucht worden (Lit.: 9 und 10). ITHOT (private Mitteilung an TOWNES) berechnete für den Fall des Cl-Atoms, daß der Beitrag von S zu q diesen Wert nur um einige Prozent modifiziert. Mit diesem theoretisch berechneten Ergebnis stehen experimentelle Daten im Einklang, sodaß S = 0 gesetzt werden darf. Es gilt dann statt (48)

$$q = a_{n10} \quad (49)$$

Gleichung (49) besagt, daß der Feldgradient q am Kernort des Atoms A in der Molekel AB gleich ist dem Feldgradienten a_{n10} am Kern A im freien Atom. Es scheint demnach der Feldgradient unabhängig von der Bindung des Atoms zu sein und eine Aussage über Bindungsverhältnisse nicht möglich. Das ist jedoch nur bedingt richtig. Zunächst ist zu bedenken, daß im Atom der Feldgradient von einem Elektron erzeugt wird. In der Molekel wird der Feldgradient von zwei Elektronen hervorgerufen, d. h. ein Elektron liefert nach erfolgter Bindung nur noch den halben Feldgradienten.

Weiterhin stellt unser Beispiel insofern eine Vereinfachung dar, als rein kovalente Bindung reiner p-Funktionen angenommen wurde. Nimmt man teilweise ionischen Charakter der Bindung an, so ändert sich der Feldgradient erheblich, weil der Ionenbindung eine andere Verschiebung von Elektronenladung entspricht und Ladungsdichteänderung den Feldgradienten ändern kann. Hybridisierung atomarer Bindungsfunktionen entspricht einer Umgruppierung der Elektronenladungsverteilung und kann deshalb ebenfalls den Feldgradienten ändern. Im nächsten Beispiel werden die hier genannten Erscheinungen quantitativ berücksichtigt werden.

2. Beispiel: Betrachten wir ein Chloratom, das in einer Molekel einfach gebunden ist. Wenn das Chloratom einfach negativ geladen ist, hat es die Konfiguration $3s^2 3p^6$. Die Valenzschale ist abgeschlossen und liefert wegen ihrer Kugelsymmetrie keinen Beitrag zu q . Eine etwaige Verzerrung der Schale durch benachbarte Atome oder Ionen vernachlässigen wir. Für den Fall des kovalent gebundenen Chloratoms können wir zur Bestimmung der Molekeleigenfunktion ψ der Valenzelektronen Gleichung (46) benützen. Wie in Beispiel 1 setzen wir $\psi_B = 0$. Im Gegensatz zu Beispiel 1 nehmen wir s- und d-Hybridisierung der p-Valenzfunktion an. Dann dürfen wir erwarten, daß in der Reihenentwicklung von ψ_A neben der 3p-Komponente mit $m = 0$ noch 3s- und 3d-Funktionen mit kleineren Komponenten beigemischt sind. Wir schreiben deshalb unter Vernachlässigung der kleinen Beiträge höherer Atomzustände zu ψ_A

$$\psi = a_p \psi_{310} + a_s \psi_{300} + a_d \psi_{320} \quad (50)$$

Für die Koeffizienten in Gl. (50) gilt

$$a_p^2 + a_s^2 + a_d^2 = 1 \quad (51)$$

Die Molekeleigenfunktion ψ der bindenden Elektronen erhalten wir durch Einsetzen von ψ_A aus (50) in (46) mit $S = 0$ und $\psi_B = 0$ zu

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (a_p \psi_{310} + a_s \psi_{300} + a_d \psi_{320}) \quad (52)$$

In Gl. (52) liefert der Term $a_s \psi_{300}$ wegen der Rotationssymmetrie der Ladungsverteilung des s-Elektrons keinen Beitrag zu q . Den Beitrag von $a_d \psi_{320}$ können wir gegenüber dem von $a_p \psi_{310}$ vernachlässigen, weil nach Voraussetzung der Koeffizient a_d , der den d-Charakter des Hybrids angibt, klein ist und außerdem ψ_{320} , d. h. ein d-Elektron einen erheblich kleineren Feldgradienten liefert als ein p-Elektron. Die Hybridisierung wird also nur indirekt nach Gl. (51) im Koeffizienten a_p beim Beitrag vom p-Elektron berücksichtigt. Nach Gl. (45) erhalten wir für den Beitrag eines Valenzelektrons zum Feldgradienten $\frac{1}{2} a_p^2 q_{310}$. Die an der Bindung nicht beteiligten Valenzelektronen liefern ebenfalls Beiträge zum Feldgradienten.

Die vier p-Elektronen geben $2q_{311}$ und $2q_{31-1}$ oder $4q_{311}$ da q_{311} und q_{31-1} gleich sind. Auch die beiden 3s-Elektronen müssen berücksichtigt werden, da sie wegen der angenommenen Hybridisierung ihren ursprünglich rotationssymmetrischen Charakter teilweise verloren haben. Ihre Wellenfunktionen müssen orthogonal zu ψ_A sein und werden gegeben durch

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{a_p^2 + a_s^2}} (a_p \psi_{300} - a_s \psi_{310})$$

Jedes der beiden Elektronen liefert den Beitrag $\frac{a_s^2}{a_p^2 + a_s^2} q_{310}$ zum Feldgradienten. Für den Feldgradienten der ganzen Valenzschale gilt daher

$$q = 4q_{311} + \left(\frac{1 + a_s^2 - 2a_d^2}{1 - a_d^2} \right) q_{310} \quad (53)$$

Mit Berücksichtigung von Gl. (35) gibt (53)

$$q = - \left(\frac{1 - a_s^2}{1 - a_d^2} \right) q_{310}$$

oder wegen $a_d^2 \ll 1$

$$q = - (1 - a_s^2 + a_d^2) q_{310} \quad (54)$$

Beim einfach positiv geladenen Cl-Atom bleibt der durch ψ_{310} beschriebene Zustand unbesetzt und liefert deshalb keinen Beitrag zum Feldgradienten. Die 3s-Elektronen liefern jetzt ebenfalls keinen Beitrag zum Feldgradienten, da der leere ψ_{310} orbital nicht hybridisiert und die Kugelsymmetrie des s-Zustandes nicht gestört ist. Zu berücksichtigen ist also nur der Beitrag der vier nicht bindenden 3p-Valenzelektronen. Es ist:

$$q = 4q_{311}^+ = -2q_{310}^+ \quad (55)$$

Das + Zeichen über q_{310} deutet an, daß der Feldgradient des 3p-Elektrons in einem positiven Ion von dem eines neutralen Atoms etwas abweicht. Zahlenwerte für diese Abweichung, die durch die veränderte Abschirmung der Kernladung mit ihrem Einfluß auf die Ladungsverteilung der Valenzelektronen zu erklären ist, werden weiter unten gegeben.

Zur Berechnung des Feldgradienten am Chlorkern bedienen wir uns der Terminologie der "valence bond"-Theorie. Eine Bindung wird in dieser Theorie dargestellt durch "Resonanz-(Überlagerung)" verschiedener Strukturen mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten. Der meßbare Feldgradient setzt sich aus den Feldgradienten der einzelnen Strukturen entsprechend ihren Wahrscheinlichkeiten algebraisch additiv zusammen. Werden daher die Wahrscheinlichkeiten für die oben diskutierten Strukturen der Cl-Bindung, nämlich negativ ionisch, kovalent und positiv ionisch,

jeweils mit A, B und C bezeichnet, so gilt für den Feldgradienten:

$$q = -B(1 - a_s^2 + a_d^2) q_{310} - 2Cq_{310}^+ \quad (56)$$

mit $A + B + C = 1$

Vergleichen wir dieses, auf theoretischem Wege erhaltene Ergebnis mit den gemessenen Werten bei einigen Cl-Verbindungen.

<u>Molekel</u>	<u>eqQ (MHz)</u>	<u>Molekel</u>	<u>eqQ (MHz)</u>
KCl	- < 0,04	ClCN	- 83,3
CsCl	- < 3	BrCl	- 103,6
TlCl	- 15,8	JCl	- 82,5
CH ₃ Cl	- 74,7	C ₂ HCl	- 79,7
		FCl	- 145,99

Für atomares Cl wurde die Kopplungskonstante $-eq_{310}Q = -109,6$ MHz gemessen.

Bei rein ionogener Bindung des Chloratoms ($B = C = 0$) ist der Feldgradient, wie oben auseinandergesetzt, gleich Null. Tatsächlich ist die Kopplungskonstante eqQ bei KCl und CsCl, wo vorwiegend Ionenbindung anzunehmen ist, sehr klein. In FCl ist wegen der größeren Elektronegativität des Fluors ein positiv geladenes Cl-Ion zu erwarten ($C \neq 0$). Wegen des Faktors 2 im zweiten Summanden von Gl. (56) müßte in diesem Fall der Feldgradient besonders groß sein. Das Experiment bestätigt diese Erwartung. In den Beispielen, bei denen im wesentlichen kovalente Bindung des Chlors angenommen werden kann ($B=1; C=0$), ergibt die Tabelle einen kleineren Wert für q_{310} als im Fall des freien Atoms. Diese Diskrepanz wird durch Annahme von Hybridisierung " $(a_s^2 - a_d^2) \neq 0$ " erklärt. Aus systematischen Untersuchungen gemessener Quadrupolkopplungskonstanten ergibt sich $a_s^2 - a_d^2 \approx 0,15$ wobei a_d^2 ziem-

lich klein sein dürfte.

Wie in Gleichung (55) angedeutet, hängt der Feldgradient q_{310} des p-orbitals von der Ionisierungsstufe des Atoms ab. Da q nach Gl. (38) aus der Feinstrukturaufspaltung berechnet werden kann, lassen sich durch Vergleich von Δv im neutralen Atom und in den entsprechenden Ionen quantitative Angaben machen. Für ein einfach positiv geladenes Ion ergibt sich $q_{310}^+ = (1+\varepsilon)q_{310}$, für ein einfach negativ geladenes Ion $q_{310}^- = \frac{1}{1+\varepsilon} q_{310}$. Die Änderung von q für höhere Ionisationsstufen kann analog berechnet werden. Es ist zum Beispiel $q_{310}^{++} = (1+\varepsilon)q_{310}^+$. Für ε findet man den Wert $\approx \frac{1}{4}$. Dieser Wert hängt noch geringfügig von der Ordnungszahl des Atoms ab.

Gleichung (56) kann noch etwas umgeformt werden. Wir setzen $C = 0$ und $a_s^2 = s$ $a_d^2 = d$ sowie $A = i$. Dann folgt aus Gl. (56)

$$q = -(1-i)(1-s+d)q_{310} \quad (57)$$

i = ionischer Charakter der Bindung
 s = s-Hybridisierungsgrad der Bindung
 d = d-Hybridisierungsgrad der Bindung

Der Faktor $(1-i)(1-s+d)$ wird mit U_p bezeichnet und gibt formal die Zahl der Elektronen an, die zur Ausbildung einer vollen Valenzschale fehlen. (U_p = the number of unbalanced electrons) Würde man also zusätzlich den ψ_{310} orbital des Chlors mit U_p Elektronen besetzen, wäre der Cl-Kern kugelsymmetrisch von Valenzelektronen umgeben und der Feldgradient würde verschwinden (U_p ist nach Definition im allgemeinen keine ganze Zahl). Für Atome einer Spalte des Periodensystems ist U_p jeweils eine charakteristische Größe für die Art der Bindung, die das Atom in einer Molekel

eingeht.

Bezeichnet man die Besetzungszahlen der Elektronen in der x, y und z-Richtung der Valenzorbitals mit U_x , U_y und U_z so gilt für U_p

$$U_p = \frac{U_x + U_y}{2} - U_z \quad (58)$$

Die z-Achse gibt die Bindungsrichtung an.

Ein einfaches Beispiel möge die Anwendung von Gl. (58) veranschaulichen.

Im Falle rein kovalent gebundenen Chlors ohne Hybridisierung ergibt sich nach Gl. (54) für den Feldgradienten

$$q = -1.9310$$

Von den fünf 3p-Elektronen der $3s^2 3p^5$ -Konfiguration des neutralen Chlors sind jeweils zwei Elektronen im p_x und p_y orbital. Der p_z -orbital ist mit dem einen Bindungselektron besetzt. Es ist also $U_x = U_y = 2$ und $U_z = 1$. Für U_p folgt damit aus Gl. (58) in Übereinstimmung mit Gl. (59)

$$U_p = 1$$

D. Experimentelle Technik.

1) Die verschiedenen Beobachtungsverfahren.

Die Anregung und Beobachtung der im Abschnitt B behandelten Quadrupolresonanzübergänge erfolgt mit elektronischen Hilfsmitteln. Die Probe, die untersucht werden soll, befindet sich dabei im Inneren der Spule eines Schwingkreises. Mit Hilfe einer Oszillatorschaltung werden in dieser Spule Hochfrequenzschwingungen erzeugt, deren Frequenz verändert werden kann. Im Re-

sonanzfall werden Übergänge des Kernsystems durch Absorption von Hochfrequenzenergie in der Spule durch die Probe erzwungen. Die Rückwirkung dieser Absorption auf die Kreisspannung wird zur Beobachtung ausgenützt.

Die verschiedenen Oszillatorschaltungen, die für Quadrupolresonanzuntersuchungen verwendet werden, können nach ihrer Betriebsweise in drei Gruppen zusammengefaßt werden:

a) Schwachschwingende Oszillatorschaltungen.

Die bekanntesten Schaltungen dieser Art wurden von R. V. POUND und G. D. WATKINS (lit.: 12) und N. J. HOPKINS (lit.: 13) angegeben. Bei diesen Oszillatoren ist die Schwingamplitude zeitlich konstant und kann zwischen 0,1 Volt und etwa 3 bis 4 Volt gewählt werden. Resonanzsignale können zwar formgetreu beobachtet werden, doch ist die Empfindlichkeit dieser Schaltungen gering und erfordert einen hohen elektronischen Aufwand bei der Verstärkung der Signale.

b) Starkschwingende Oszillatorschaltungen.

Die geringe Empfindlichkeit der schwachschwingenden Oszillatoren beruht zum Teil auf der geringen Energiedichte ihres Hochfrequenzfeldes. T. C. WANG (Lit.: 14) gibt einen Oszillator an, der diesen Nachteil nicht besitzt und dessen Kreisspannung bis etwa 20 Volt einstellbar ist. Der Aufbau dieser Apparatur scheint jedoch äußerst schwierig zu sein (private Mitteilung von T. C. WANG).

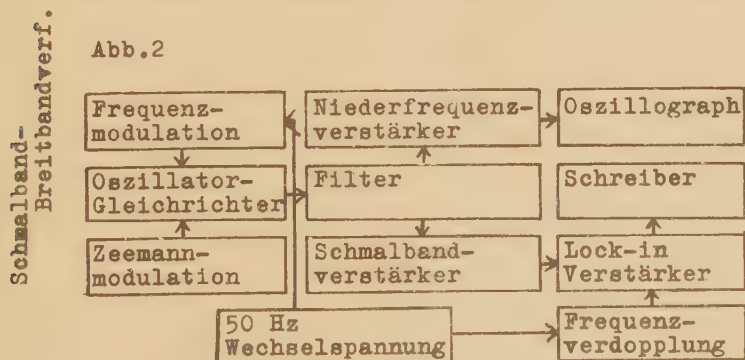
c) Pendelrückkopplungsschaltungen.

Bei diesem Verfahren, das zuerst von A. ROBERTS (Lit.: 15) für magnetische Kernresonanzuntersuchungen verwendet wurde, wird die Kreisspannung moduliert,

d. h. der Oszillator arbeitet in einer Art Impulsbetrieb. Zwar wird bei diesem Verfahren das Resonanzsignal nicht unverzerrt wiedergegeben, auch ist die Bestimmung der Resonanzfrequenz nicht ganz einfach, doch erhält man schon mit einfachen Schaltungen hohe Empfindlichkeit gegenüber schwachen Signalen.

2. Der Aufbau der Beobachtungsapparatur.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde das Pendelrückkopplungsverfahren gewählt. Abb. 2 zeigt das Prinzipschaltbild der Meßanordnung zur Beobachtung von starken und schwachen Signalen (Breitband- und Schmalbandverfahren). Die einzelnen Stufen der Apparatur werden in den folgenden Abschnitten behandelt.



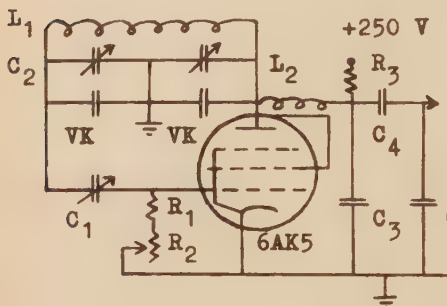
Prinzipialschaltbild des Quadrupolresonanzspektrographen

Die ganze Meßanordnung mit Ausnahme des Oszillographen und des Schreibers wurde von uns nach gegebenen Schaltskizzen aufgebaut. Der Oszillator, der käuflich nicht erhältlich ist, wurde nach Vorversuchen mit den in D1 angeführten Schaltungen ebenfalls von uns aufgebaut.

3. Die Arbeitsweise des Pendelrückkopplungsoszillators.

Abbildung 3 gibt die Schaltung des verwendeten Oszillators an. (Lit.: 16)

Abb.3



L_1 = Schwing-
spule
 L_2 = 10mH
 C_1 = 0-50pf
 C_2 = 2.0-50 pf
 C_3 = 0,0022 μ f
 C_4 = 0,05 μ f
 C_5 = 0,004 μ f
 R_1 = 500k Ω
 R_2 = 0-1M Ω
 R_3 = 10k Ω
 VK = Vibra-
tionskon-
densator

Der Oszillator kann formal als Parallelschaltung von zwei Widerständen R_d und R_r aufgefaßt werden. R_d ist der stets positive Resonanzdämpfungswiderstand des Schwingkreises, R_r ist der Widerstand, welcher von der Röhre gebildet wird und von deren Gittervorspannung abhängig ist. R_r kann positiv und negativ sein. Für den resultierenden Gesamtwiderstand R_g gilt die Beziehung:

$$\frac{1}{R_g} = \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_r}$$

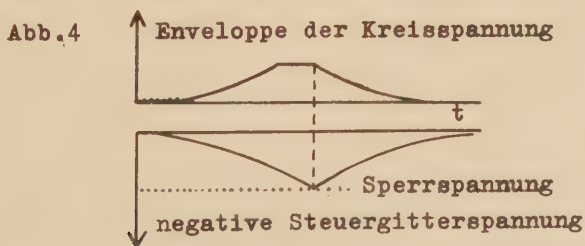
Zunächst sei $R_r < 0$ und $|R_d| > |R_r|$. Der Gesamtwiderstand R_g der Schaltung ist dann negativ, und der Oszillator schwingt an. Die Schwingamplitude wächst dabei mit der Zeitkonstante $R_g C$ exponentiell an, wobei C die Kapazität des Probenkreises bezeichnet. Mit der Zunahme der Schwingamplitude wird R_r kleiner. Im stationären Zustand ist $|R_r| = |R_d|$.

Am Steuergitter der Röhre liegt anfangs keine negative Vorspannung. Mit dem Einsetzen der Schwingung beginnt deshalb sogleich Gitterstrom zu fließen, und der Kondensator C_1 lädt sich mit der Zeitkonstanten $(R_1+R_2)C_1$ negativ auf, bis die Sperrspannung der Röhre erreicht ist. Im gesperrten Zustand ist der Widerstand R_T der Röhre positiv. Infolgedessen ist der Gesamtwiderstand R_g auch positiv. Die Schwingung klingt mit der Zeitkonstante $R_g C$ exponentiell ab.

Inzwischen wird C_1 über R_1+R_2 entladen. Der Betrag der negativen Gittervorspannung nimmt stetig ab. Sobald R_T wieder negativ und dem Betrag nach größer als R_d geworden ist, schwingt der Oszillator wieder an.

Die Zahl dieser Schwingimpulse pro Sekunde wird als Pendelfrequenz bezeichnet und ist von der Güte des Schwingkreises und der Zeitkonstanten $(R_1+R_2)C$ abhängig.

Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Amplitude der Kreisspannung und den Verlauf der negativen Spannung am Steuergitter.



Ein Oszillator, der wie im vorliegenden Fall die Sperrspannung selbst erzeugt, wird in der Rundfunktechnik "Selbstpendler" genannt. Eine Variante liegt im "Fremdpendler" vor. Bei dieser Schaltung wird der Pendelbetrieb durch eine von außen an das Gitter angelegte Wechselspannung erzwungen. Bei dieser Betriebs-

weise kann der Einfluß der Form der angelegten Steuerungspannung (Sinus, Sägezahn oder Rechteck) auf die Empfindlichkeit des Oszillators untersucht werden (Lit.: 17). Wir werden im nächsten Abschnitt näher darauf eingehen.

Die starke Zeitabhängigkeit der Schwingamplitude bewirkt, daß im Frequenzspektrum des Pendeloszillators neben der zentralen Trägerfrequenz beiderseitig Seitenbandfrequenzen auftreten. Der Abstand dieser Frequenzen vom Träger beträgt jeweils ein ganzzahliges Vielfaches der Pendelfrequenz.

Man muß beim Pendelrückkopplungsozillator zwischen zwei möglichen Betriebsarten unterscheiden:

a) Der inkohärente Betrieb.

Bei diesem Betrieb steigt die Kreisspannung vom Rauschpegel an. Der Schwingeneinsatz darf daher nur erfolgen, nachdem die Schwingung der vorhergehenden Schwingperiode bis unter den Rauschpegel abgeklungen ist. Die Phasenlagen der einzelnen Schwingperioden streuen daher statistisch.

b) Der schwingungskohärente Betrieb.

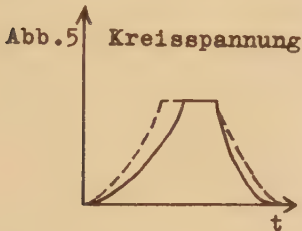
Bei dieser Betriebsart haben die Hochfrequenzschwingungen des Oszillators beim Einsatz der neuen Schwingperiode noch eine Amplitude, die beträchtlich über dem Rauschpegel liegt (etwa 100fach). Die Schwingungen der einzelnen Impulse sind daher in Phase.

G. LAUKLEN unterscheidet noch den präzessionskohärenten Betrieb, doch wollen wir auf diesen nicht weiter eingehen (Lit.: 18).

4. Der Pendelrückkopplungsozillator bei Quadrupolresonanz.

Im Abschnitt B6 ist gezeigt worden, daß im Resonanzfall die Probe durch Energieabsorption den Gütefaktor des Os-

zillatorkreises verkleinert. Dieser Güteverminderung entspricht eine Abnahme des Resonanzdämpfungswiderstandes R_d . Die Zeitkonstante $R_g C$ wird dadurch grösser. Das hat zur Folge, daß der Oszillator langsamer anschwingt. In der Sperrperiode hingegen klingt die Schwingung schneller ab.



Die Amplitude der Kreisspannung ist über eine Pendelperiode im Mittel kleiner geworden (Abb.5).

Die Probe absorbiert während der ganzen Pendelperiode Energie und dämpft dadurch den Kreis. Beim Schwingeneinsatz

des Oszillators ist dieser gegen Dämpfung besonders empfindlich und erfährt darum eine relativ starke Amplitudenverminderung. Es ist also günstig, die Amplitude nur langsam ansteigen zu lassen, um möglichst lange im Bereich hoher Empfindlichkeit zu bleiben. Andererseits soll die Oszillatoramplitude während der Pendelperiode ihren möglichen Maximalwert auch erreichen, denn die Abnahme der mittleren Oszillatoramplitude, und damit das Resonanzsignal, ist natürlich proportional der mittleren Oszillatoramplitude selbst.

Diese beiden, an sich entgegengesetzten Forderungen werden am besten erfüllt, wenn die negative Steuergitterspannung Sägezahnverlauf hat. Beim fremdsteuerten Pendeloszillator ist daher ein Sägezahn-generator erforderlich, während bei der vorliegenden Schaltung der Verlauf des Gitterstromes während einer Pendelperiode am $R_1 C_1$ -Glieder automatisch Sägezahnspannung erzeugt.

Die Erfüllung der beiden, oben formulierten Forderungen bestimmt auch die Wahl der Betriebsart des Pendel-

oszillators. Beim inkohärenten Betrieb ist die erste Forderung optimal erfüllt, beim schwingungskohärenten Betrieb hingegen die zweite Forderung. Es ist daher einleuchtend, daß der Oszillator, wie die Erfahrung zeigt, beim Übergang von der einen zur anderen Betriebsart am empfindlichsten ist.

Beim inkohärenten Betrieb steigt die Oszillatorspannung, wie schon ausgeführt, vom Rauschpegel des Kreises an. Die mittlere Amplitude während einer Pendelperiode ist daher proportional der Amplitude der Rauschspannung im Augenblick des Schwingeneinsatzes. Bei vielen Pendelperioden schwankt die Oszillatoramplitude statistisch entsprechend dem statistischen Schwanken des Rauschpegels. Beim kohärenten Betrieb ist die Rauschspannung von untergeordneter Bedeutung. Der Übergang vom kohärenten zum inkohärenten Betrieb ist deshalb durch das plötzliche Auftreten von Rauschspannung erkennbar. Praktisch nimmt man diese Einstellung durch Änderung von C_1 oder R_1 vor.

Da die Rauschspannung eines Schwingkreises einige Mikrovolt beträgt, kann man aus der Größe der Rauschspannung am Ausgang des Oszillators den Verstärkungsfaktor der Röhre abschätzen. Er beträgt etwa 10^6 . Dieser, sonst mit einer Röhre nie erreichbare Verstärkungsgrad ist ein Beweis für die hohe Empfindlichkeit der Pendelrückkopplungsschaltung.

Die Oszillatorröhre arbeitet wegen der negativen Steuergitterspannung teilweise im sogenannten C-Betrieb, d. h. der Arbeitspunkt liegt auf dem gekrümmten Teil der Kennlinie. Die Hochfrequenzschwingung wird von der Röhre gleichzeitig auch gleichgerichtet. Die resultierende Niederfrequenzspannung wird am Kondensator C_4 abgenommen.

5. Das Breitbandverfahren.

Das Prinzipschaltbild der Beobachtungsanordnung für starke Signale gibt Abbildung 2. Bei diesem Verfahren wird die Trägerfrequenz des Pendeloszillators niederfrequent moduliert. Zu diesem Zweck wird dem Schwingkreis eine veränderliche Zusatzkapazität parallel geschaltet. Bewährt hat sich der Vibrationskondensator RT7/APN1. Dieser Kondensator wird mit 50 Hz Netzspannung betrieben. Während einer Schwingperiode des Kondensators wird die Grundfrequenz des Oszillators zweimal durchfahren. Ist daher die Probe mit der Grundfrequenz des Oszillators in Resonanz, erscheint das Absorptionssignal mit der Frequenz 100 Hz. Der Frequenzhub der Modulation beträgt ein Vielfaches der zu erwartenden Linienbreite des Signals.

Am Ausgang der Oszillator-Gleichrichterstufe erhalten wir ein Spannungssignal, das sich aus folgenden Anteilen zusammensetzt:

- a) Wechselspannung von 50 Hz; diese Spannung entsteht bei der Frequenzmodulation, weil der Resonanzwiderstand des Oszillatorkreises frequenzabhängig ist.
- b) Pendelspannung von etwa 25 kHz; diese Spannung wird als niederfrequentes Signal von der Gleichrichterstufe nicht zurückgehalten.
- c) Resonanzsignalspannung mit der Grundfrequenz 100 Hz und Oberwellen.
- d) Rauschspannung von 0 bis etwa 25 kHz, bestehend aus dem verstärkten thermischen Rauschen des Kreises und dem Eigenrauschen der Oszillatorröhre.

Von der Oszillator-Gleichrichterstufe wird das Spannungssignal einem Filter zugeführt. Dieses Filter besteht aus einem Doppel-T-Sperrfilter für 50 Hz und

zwei RC-Gliedern als Tiefpaß mit einer oberen Grenzfrequenz von etwa 1 kHz. Durch diese Filterkombination wird die Modulationsspannung, die Pendelspannung und die Rauschspannung über 1 kHz ausgesiebt.

Das Kernsignal und das übriggebliebene Rauschen wird vom Filter zum Eingang eines Niederfrequenzverstärkers geführt. Nach der Verstärkung wird das Signal am Schirm eines mit 50 Hz synchronisierten Oszillographen sichtbar gemacht.

Um zu entscheiden, ob es sich bei einem Signal um ein Kernsignal oder eine Störung (Rundfunksender) handelt, kann an die Probe ein schwaches Magnetfeld angelegt werden. Ein Kernsignal muß wegen der Zeemannverbreiterung verschwinden.

Das Auftreten von Seitenbandfrequenzen beim Pendeloszillator hat zur Folge, daß ein Kernsignal beim Durchstimmen im Abstand der Pendelfrequenz mehrmals auf dem Schirm zu sehen ist. Die wahre Resonanzfrequenz der Probe ist die zentrale Trägerfrequenz des Oszillators.

Um das Zentralsignal zu identifizieren, verändert man die Pendelfrequenz etwas. Während ein Seitenbandsignal, dessen Frequenz auch von der Pendelfrequenz abhängig ist, seine Lage auf dem Schirm dann ändert, bleibt das Zentralsignal stehen. Bei der Frequenzmessung wird ein Signal des Frequenzmessers so eingekoppelt, daß es etwa die Größe des Kernsignals hat. Natürlich tritt das Frequenzmessersignal ebenfalls mit Seitenbändern in Erscheinung. Das Zentralsignal wird in diesem Fall ebenso ermittelt wie bei dem Kernsignal. Nach Überlagerung der beiden Zentralsignale auf dem Schirm, kann die Resonanzfrequenz am Frequenzmesser abgelesen werden. Statt dessen kann

jeweils das gleiche Seitenband (z. B. das zweite rechte Seitenband) von Kernsignal und Frequenzmesser-signal überlagert werden. Am Frequenzmesser liest man die eingestellte Trägerfrequenz ab, die ohne Umrechnung die Resonanzfrequenz angibt. Man erkennt gleiche Seitenbänder daran, daß sie sich bei Veränderung der Pendelfrequenz auf dem Schirm um den gleichen Betrag verschieben, ihre gegenseitige Lage also nicht verändern.

Jede Veränderung der Pendelfrequenz ändert auch die Größe der Signale. Bei sehr schwachen Signalen (Signal-Rauschverhältnis etwa 3 : 1) ist die Variationsmöglichkeit deshalb gering. Dann läßt sich das Zentralsignal nicht immer eindeutig identifizieren, und man muß bei der Angabe der Resonanzfrequenz einen möglichen Fehler von der Größe der Pendelfrequenz berücksichtigen.

6. Das Schmalbandverfahren.

Beim Schmalbandverfahren (Abb. 2) wird zur Modulation der Zeemanneffekt ausgenützt. Man ist mit dieser Methode von äußeren Störungen weitgehend unabhängig, weil die Frequenz des Oszillators unmoduliert bleibt und der Oszillator die Störung nicht als Wechselspannung weitergibt. Die Oszillatorspule mit der Probe befindet sich zwischen zwei Spulen in Helmholtz-anordnung. Durch die Spulen wird ein periodischer Strom geschickt, von dessen Zeitabhängigkeit die Art des magnetischen Wechselfeldes abhängt.

Wir wollen zunächst annehmen, daß das Magnetfeld rechteckförmigen Verlauf zeigt (Abb. 6a). In den mit t_1 bezeichneten Perioden liegt an der Probe kein Magnetfeld an. Ist der Oszillator in Resonanz mit der

Probe, sinkt die mittlere Kreisspannung wie in Abschnitt 3 auseinandergesetzt. In den mit t_2 bezeichneten Zeitabschnitten wird die Resonanzlinie durch das Magnetfeld verbreitert. Nur ein vernachlässigbar kleiner Bruchteil der Kerne in der polykristallinen Probe befindet sich noch in Resonanz mit dem Oszillator.

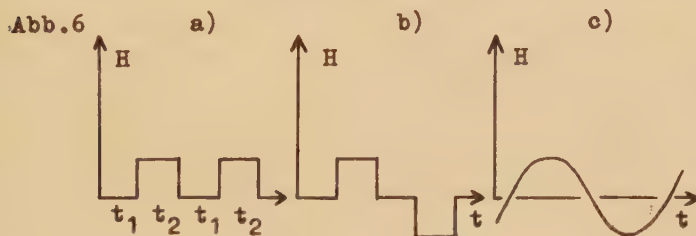
Die Rückwirkung auf den Oszillator ist vernachlässigbar klein, d. h. die mittlere Kreisspannung sinkt bei der Resonanzfrequenz nicht ab. Wir erhalten das Signal als Amplitudenmodulation des Oszillators.

Die Achse der Helmholtzspulen steht senkrecht auf der Achse der Hochfrequenzspule, damit das magnetische Wechselfeld in letzterer keine Störspannung induziert. Solch eine Induktion läßt sich jedoch nicht völlig vermeiden. Da Signal- und Störspannung gleiche Frequenz haben, läßt letztere sich auch nicht ausfiltern.

Bei der Zeemannverbreiterung einer Resonanzlinie spielt die Polarität des Magnetfeldes keine Rolle. Darauf beruht eine Abart der rechteckförmigen Modulation, die F. REIF angegeben hat (Lit.: 19). Reif polt den rechteckförmigen Modulationsstrom nach jedem Stromstoß um. Das resultierende Magnetfeld erhält assymmetrischen Verlauf (Abb.: 6b). Die Signalfrequenz bleibt ungeändert, denn sie hängt nur von der Frequenz der Nulldurchgänge des Feldes ab. Die Grundfrequenz der Modulationsspannung beträgt nur die Hälfte der Signalfrequenz. Die induzierte Störspannung kann weggefiltert werden. Die Erzeugung dieser Magnetfeldform erfordert einen hohen Aufwand an elektronischen Hilfsmitteln.

In der hier beschriebenen Apparatur wird zur Modula-

tion ein sinusförmiges Magnetfeld verwendet (Abb.6c). Genau wie bei der asymmetrischen Rechteckmodulation kann die Störspannung weggefiltert werden. Zur Erzeugung dieses Feldes werden die Helmholtzspulen über einen Regeltransformator an das Lichtnetz angeschlossen. Die große Einfachheit dieses Verfahrens bringt einen Nachteil mit sich. Die Kernsignale werden verbreitert, weil wegen der langsamen Feldänderung auch in der Nähe der Resonanzfrequenz durch Zeemannverbreiterung Absorption erfolgt. Für das Auffinden schwacher Signale ist dieser Nachteil freilich ohne Bedeutung, weil die Signale trotz der Verbreiterung, bei der Resonanzfrequenz keine Amplitudenabnahme zeigen.



Am Ausgang der Oszillator-Gleichrichterstufe setzt sich die Spannung bei Zeemannmodulation wie folgt zusammen:

- Wechselspannung von 50 Hz; in der Schwingkreisspule induziert
- Pendelspannung
- Signalspannung von 100 Hz ohne Oberwellen
- Rauschspannung

Am Ausgang der Filterstufe, deren Aufbau bei der Beschreibung des Breitbandverfahrens angegeben wurde, liegt die Signalspannung der Frequenz 100 Hz sowie niederfrequentes Rauschen von etwa 1 kHz Bandbreite.

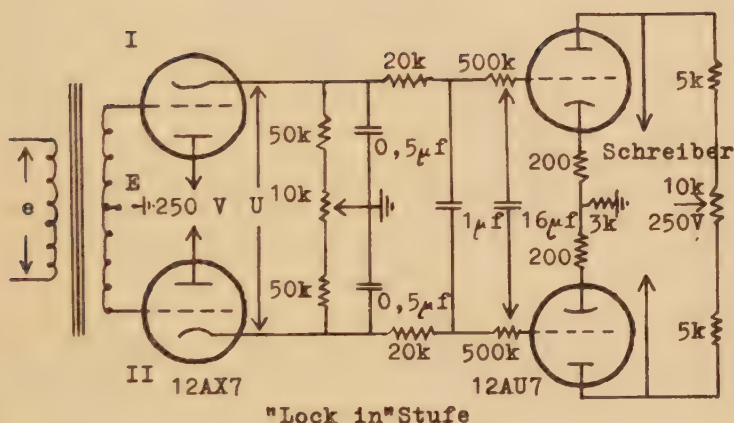
Der Betrag der Rauschspannung ist proportional der Wurzel aus der Bandbreite seines Spektrums. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, muß die Bandbreite des Verstärkers, der das Kernsignal verstärken soll, vermindert werden. Das wird durch Verwendung eines "Lock in"-Verstärkers erreicht (Lit.:20). Um die Eingangsstufe dieses Verstärkers nicht zu übersteuern, wird das Signal einem Schmalbandverstärker zugeführt, welcher vermöge seiner Bandbreite von wenigen Hertz das Rauschspektrum weiter einengt. Abb. 7 gibt die Schaltung des "Lock in"-Verstärkers an.

Die Eingangsstufe des "Lock in"-Verstärkers besteht aus zwei in Gegentakt geschalteten Kathodenverstärkern (12AX7). Zum Ausgleich von etwaigen fabrikatorisch bedingten Streuungen der Eigenschaften dieser Röhren können die Kathodenwiderstände gegenseitig mittels eines Potentiometers verändert werden. Die beiden Röhren werden durch eine Vergleichsspannung E periodisch und gleichphasig gesperrt und geöffnet. Die Wechselspannung E hat die gleiche Frequenz wie das Kernsignal (doppelte Modulationsfrequenz) und steht in fester Phasenlage zur Modulationsspannung.

Die Ausgangsspannung des Schmalbandverstärkers wird mittels hochohmiger Transformatorkopplung den Steuergittern der beiden Eingangsrohren zugeführt. Der symmetrische Aufbau der Sekundärseite des Übertragers bewirkt, daß die Signalspannungen an den beiden Gittern gegeneinander eine Phasenverschiebung von 180° aufweisen.

Die Amplitude der Vergleichsspannung ist so groß gewählt, daß während der Sperrperiode die eingekoppelten Signale (Kernsignal + Rauschen) die Röhren nicht ent-

Abb. 7



sperren können. Die Spannungsdifferenz U zwischen den beiden Kathoden ist null.

Die positive Halbwelle des Vergleichssignals E öffnet beide Röhren. Die Wechselspannung des Kernsignals, die ja mit der Vergleichsspannung in fester Phasenbeziehung steht, sei zum Beispiel während der Offnungsperiode an Gitter I negativ. Am Gitter II ist die Signalspannung dann positiv. Die positive Vorspannung E wird also durch das Kernsignal am Gitter I verkleinert und am Gitter II vergrößert. Durch Röhre I fließt ein kleinerer Strom als durch Röhre II. Als Folge davon entsteht zwischen Kathode I und II eine Spannungsdifferenz U . Die Polarität dieser, im Takte der Vergleichsspannung pulsierenden, Gleichspannung U hängt von der relativen Phasenlage zwischen Signalspannung e und Vergleichsspannung E ab. Man bezeichnet den "Lock in"-Verstärker deshalb auch als "phasensensitiven Detektor".

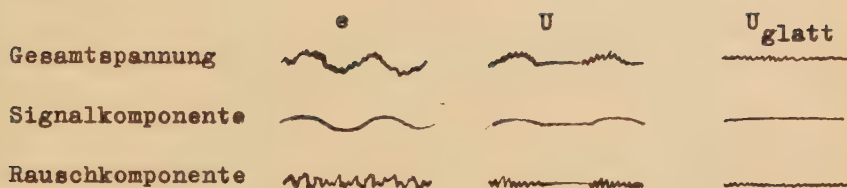
Die pulsierende Signalspannung wird von den Röhren

12AU7 gleichspannungsmäßig verstärkt und mit einem Schreiber registriert. Die Amplitude des Signals regelt die Auslenkung der Schreibernadel, während die Phasenlage des Signals die Polarität der Gleichspannung am Glättungskondensator und damit die Richtung der Auslenkung bestimmt.

Man beschreibt die Leistungsfähigkeit eines "Lock in"-Verstärkers formal durch die Angabe der Bandbreite, die ein Schmalbandverstärker theoretisch haben müßte, um die gleiche Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses zu bewirken. Diese Bandbreite wird durch die Zeitkonstante des Glättungsgliedes bestimmt. Mit entsprechend großen Zeitkonstanten läßt sich die Bandbreite beliebig klein halten. Wegen der großen Ansprechzeit des Verstärkers, die umgekehrt proportional seiner Bandbreite ist, muß der Oszillator dann entsprechend langsam abgestimmt werden. Man arbeitet deshalb mit Zeitkonstanten zwischen 0,1 und mehreren Sekunden.

Die Wirkungsweise des "Lock in"-Verstärkers läßt sich anschaulich gut verstehen. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Eingangsspannung e am Verstärker. Der zeitliche Mittelwert von Signalspannung und Rauschspannung ist null. Abb. 8 zeigt den Verlauf der Spannung U zwischen den Kathoden der Eingangsrohren. Der zeitliche Mittelwert des Signals ist nun positiv, während die Rauschspannung weiterhin im Mittel verschwindet. Am Glättungskondensator werden die Spannungsschwankungen in ihren zeitlichen Mittelwert umgewandelt. Die Signalspannung verursacht eine konstante Aufladung. Die Rauschspannungsschwankungen werden umso kleiner, je größer die Zeitkonstante des Glättungsgliedes ist.

Abb.8



Für die Signalkomponente stellt der "Lock in"-Verstärker einen Einweggleichrichter, für die Rauschkomponente ein Dämpfungsglied dar.

Die Vergleichsspannung E wird aus Gründen der Phasenkohärenz durch Verdopplung der Modulationsspannung erzeugt. Ein Zweiweggleichrichter mit zu kleinem Glättungsglied liefert die Spannung der doppelten Frequenz. In einem Schmalbandverstärker wird diese Spannung von Oberwellen befreit und entsprechend verstärkt.

Abbildung 9 zeigt das Resonanzsignal des Chlorkerns im Paradichlorbenzol bei 34 MHz bei Zimmertemperatur. Das Signal wurde im Breitbandverfahren verstärkt und am Oszillographenschirm sichtbar gemacht und photographiert. Die Synchronisationsfrequenz des Oszillographen betrug das 1,5-fache der Modulationsfrequenz. Auf dem Bild sind deshalb 3 Resonanzdurchgänge zu sehen.

Abbildung 10 zeigt ein Resonanzsignal des Kobaltkerns bei -195°C im untersuchten Komplex. Es handelt sich um die Schreiberaufzeichnung des im Schmalbandverfahren gewonnenen Resonanzsignals. Die beiden

Abb. 9

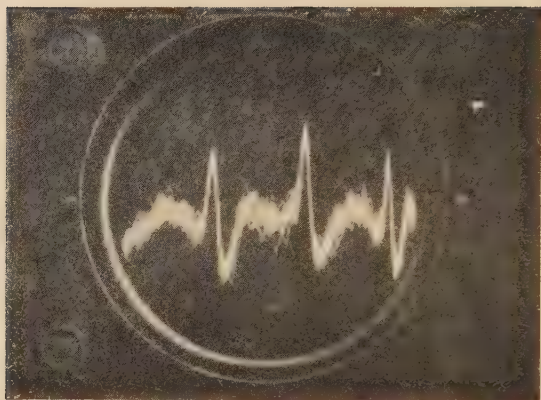
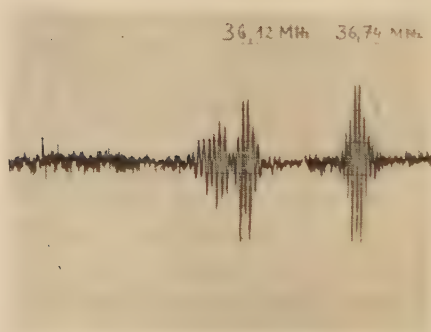


Abb. 10



Komponenten des Dubletts bestehen jeweils aus einer Anzahl Signalspitzen, die den Seitenbandsignalen des Pendeloszillators entsprechen. Benachbarte Signale sind um 180° phasenverschoben und führen zu entgegengesetzt gerichteten Auslenkungen der Schreibernadel. Wegen der großen Breite der Linien gehen diese Signale ohne geradlinigen Zwischenbereich ineinander über. Die verringerte Amplitude des Zentralsignals der 36,12 MHz-Komponente dürfte auf Übersätti-

gung zurückzuführen sein. Es könnte sich auch um eine nicht aufgelöste Doppellinie handeln. Eine Entscheidung kann mit der vorliegenden Apparatur nicht getroffen werden.

E. Die Elektronenstruktur in den Dicyclopentadienylverbindungen der Übergangsmetalle (Lit.: 11).

1. Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen, ihre Kennzeichnung und Bedeutung für die chemische Bindung.

Gegeben sei eine Wellenfunktion, die analytische Darstellung eines orbital, in irgendeinem Koordinatensystem. Geht man zu einem anderen Koordinatensystem in bestimmter, unten angegebener Weise über, erhält man die Wellenfunktion im neuen System durch Multiplikation der ursprünglichen Wellenfunktion mit einem Zahlenfaktor. Dieser Faktor hängt von der Art der Koordinatentransformation und vom jeweils betrachteten orbital ab und kennzeichnet dessen Symmetrieeigenschaften.

Wir führen eine Bezeichnungsweise für die einzelnen orbitals ein, aus welcher der Umrechnungsfaktor bei bestimmten Transformationen und damit die Art der Symmetrie des orbital gleich ersichtlich ist. Bei der Koordinatentransformation beschränken wir uns auf Rotation um die z-Achse und Spiegelung am Nullpunkt.

Der erste Buchstabe in dem Bezeichnungssystem ist s, p, d.....und gibt die Art des orbitals an. Der nächste Buchstabe steht für den Umrechnungsfaktor bei Rotation um die z-Achse. Der Faktor 1 wird durch a, der Faktor $e^{+ni\alpha}$ bei Rotation um den Winkel α mit $e_{\pm n}^{\pm}$ ge-

kennzeichnet. Das Vorzeichen der Quantenzahl m des orbitals entspricht dem Vorzeichen des Exponenten im Umrechnungsfaktor und wird dem Buchstaben e als oberer Index angefügt. Bei Spiegelung am Nullpunkt wird für den, in diesem Fall auftretenden Faktor $+1$ bzw. -1 , g (gerade) bzw. u (ungerade) als weiterer Index geschrieben. Es ergibt sich mit diesen Definitionen im einzelnen folgende Bezeichnungsweise:

orbital	m	Bezeichnung	orbital	m	Bezeichnung
s	0	sa_g	d	0	da_g
p	0	pa_u	d	± 1	$de_{1g}^{\pm}$
p	± 1	$pe_{1u}^{\pm}$	d	± 2	$de_{2g}^{\pm}$

Für die Stärke der Bindung zwischen zwei Atomen oder Atomgruppen ist die Größe des Übergangsintegrals S ein gutes Kriterium.

$$S = \int \psi_A^* \psi_B dV$$

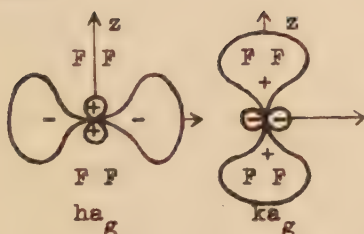
Sind die beiden orbitals ψ_A und ψ_B , aus denen die Bindung aufgebaut wird, von ungleicher Symmetrie, so gilt immer $S=0$, d. h. die Bindung ist nicht realisierbar.

Mit Hilfe der Bezeichnungsweise der orbitals nach ihren Symmetrieeigenschaften, wie sie hier eingeführt wurde, läßt sich daher sofort angeben, welche orbitals eine Bindung bilden können und zwischen welchen eine Bindung nicht möglich ist.

2. s-d Hybridisierung am Zentralatom im elektrostatischen Feld der Fünfringe.

Wir betrachten die Wirkung eines elektrostatischen Feldes auf die zwei orbitals sa_g und da_g . Unter der

Abb. 11

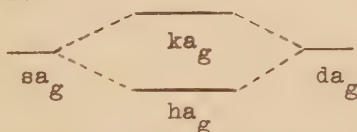


F gibt den Ort an,
wo das Feld wirkt

Einwirkung des Feldes hybridisieren diese orbitals zu $h a_g$ und $k a_g$ (Abb. 11).

$$\begin{aligned} h a_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d a_g + s a_g) \\ k a_g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d a_g - s a_g) \end{aligned} \quad (60)$$

Wirkt das Feld auf Elektronen abstoßend, so ist $h a_g$ stabiler als $k a_g$. Für die Lage der Terme gilt qualitativ:



Zwei Elektronen vom Symmetrietyp a_g sind daher im $h a_g$ orbital stärker gebunden als im ursprünglichen $s a_g$ oder $d a_g$ orbital.

Das Zustandekommen dieser Hybridisierung ist besonders begünstigt, wenn die Ausgangsorbitals energetisch nahe beieinander liegen, wie es zum Beispiel beim 3s- und 4d-orbital des Eisens der Fall ist.

3. Die Cyclopentadienyl-orbitals. (Lit.: 11)

Ein Cyclopentadienradikal ist ein ringförmiges, ebenes System bestehend aus fünf C- und fünf H-Atomen. Jedes C-Atom ist durch zwei σ -Bindungen an seine

beiden Kohlenstoffnachbarn gebunden. Jedem C-Atom ist ein H-Atom ebenfalls durch eine σ -Bindung assoziiert. Die restlichen, von den C-Atomen stammenden fünf π -Elektronen sitzen in delokalisierten molecular orbitals, die zum ganzen Ringsystem gehören. Die Knotenebene dieser π -Elektronen fällt mit der Ebene des Ringsystems zusammen. Die fünf molecular orbitals entstehen durch Linearkombination aus den atomaren $2p\pi$ -orbitals und sind explizit gegeben durch

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \psi_0 (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5) = C\psi_0 \\ \psi_{+1} &= \psi_1 (\phi_1 + \omega \phi_2 + \omega^2 \phi_3 + \omega^3 \phi_4 + \omega^4 \phi_5) = C\psi_1^+ \\ \psi_{-1} &= \psi_1 (\phi_1 + \omega^{-1} \phi_2 + \omega^{-2} \phi_3 + \omega^{-3} \phi_4 + \omega^{-4} \phi_5) = C\psi_1^- \quad (61) \\ \psi_{+2} &= \psi_2 (\phi_1 + \omega^2 \phi_2 + \omega^4 \phi_3 + \omega^6 \phi_4 + \omega^8 \phi_5) = C\psi_2^+ \\ \psi_{-2} &= \psi_2 (\phi_1 + \omega^{-2} \phi_2 + \omega^{-4} \phi_3 + \omega^{-6} \phi_4 + \omega^{-8} \phi_5) = C\psi_2^-\end{aligned}$$

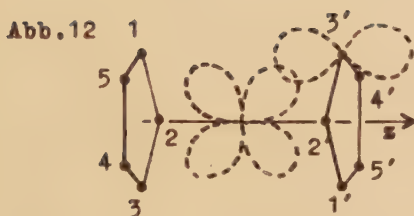
ϕ_r ist der $2p\pi$ -orbital des r-ten Atoms

ψ = Normalisierungsfaktor; $\omega = e^{\frac{2\pi i}{5}}$

Die Bezeichnungsweise im letzten Glied jeder Zeile entspricht den Definitionen in Abschnitt 1, S. 52 mit $C\psi$ für Cyclopentadien-orbital.

Die Energien der orbitals $\psi_0, \psi_{\pm 1}, \psi_{\pm 2}$ sind jeweils $\alpha + 2\beta, \alpha + 2\beta\omega^{\frac{2\pi}{5}}, \alpha - 2\beta\omega^{\frac{2\pi}{5}}$, wobei α eine Konstante und β , eine negative Größe, das Resonanzintegral ist.

Im Grundzustand des $C\psi$ -Radikals ist zunächst der energetisch am tiefsten liegende ψ_0 -orbital mit 2 Elektronen besetzt. Die übrigen 3 Elektronen besetzen die ψ_{+1} und ψ_{-1} -orbitals, wobei die beiden Konfigurationen $(\psi_0)^2(\psi_{+1})^2(\psi_{-1})^1$ und $(\psi_0)^2(\psi_{+1})^1(\psi_{-1})^2$ mit gleicher Energie möglich sind, sodaß der Grundzustand des Radikals zweifach entartet ist.



Betrachten wir ein System bestehend aus 2 Cp-Radi-
kalen. Die fünffachen Symmetrieachsen der beiden Rin-
ge mögen zusammenfallen und die z-Achse bilden. Den
Nullpunkt legen wir auf die z-Achse in die Mitte zwi-
schen den beiden Ringen. Die beiden Ringe seien anti-
prismatisch zueinander angeordnet (Abb. 12). Die Rin-
ge mögen so weit auseinander liegen, daß die $2p\pi$ -or-
bitals des einen Ringes nicht wesentlich mit den $2p\pi$ -
orbitals des anderen Ringes überlappen. Diese orbitals
seien so orientiert, daß die negativen Hälften zum
Nullpunkt weisen. Schließlich numerieren wir die C-
Atome auf den Ringen der Reihe nach von 1 bis 5 be-
ziehungsweise 1' bis 5' so durch, daß bei Spiegelung
am Nullpunkt Atom 1 in Atom 1' übergeht usw. Die mo-
lecular orbitals des ersten Ringes, den wir mit Cp_A
bezeichnen, sind $Cp_A a$, $Cp_A e_1^+$, $Cp_A e_2^+$. Die orbitals
des zweiten Ringes erhalten wir, indem wir B für A
setzen.

Bei Spiegelung am Nullpunkt geht Atom 1 in Atom 1' und
damit auch orbital ϕ_1 in orbital ϕ_1' über. Es gehen
also die jetzt noch lokalisiert gedachten molecular
orbitals des ersten Ringes in die entsprechenden mo-
lecular orbitals des zweiten Ringes über und umgekehrt.

$$Cp_A a \rightleftharpoons Cp_B a; Cp_A e_1^+ \rightleftharpoons Cp_B e_1^+; Cp_A e_2^+ \rightleftharpoons Cp_B e_2^+ \quad (62)$$

Aus den Cp_A - und Cp_B -orbitals lassen sich Linearkombi-
nationen bilden, die bei Spiegelung am Nullpunkt in

sich selbst übergehen, d. h. invariant bleiben. Diese molecular orbitals gehören beiden Ringen an und sind explizit gegeben durch (63)

$$\begin{aligned} \text{Cp}_a g &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A a + \text{Cp}_B a) ; & \text{Cp}_a u &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A a - \text{Cp}_B a) \\ \text{Cpe}_{1g}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A e_1^{\pm} + \text{Cp}_B e_1^{\pm}) ; & \text{Cpe}_{1u}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A e_1^{\pm} - \text{Cp}_B e_1^{\pm}) \\ \text{Cpe}_{2g}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A e_2^{\pm} + \text{Cp}_B e_2^{\pm}) ; & \text{Cpe}_{2u}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cp}_A e_2^{\pm} - \text{Cp}_B e_2^{\pm}) \end{aligned}$$

Der Grundzustand eines Systems von 2 Cp-Ringen, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, wird durch die beiden, von einander unabhängigen Konfigurationen der $2p\pi$ -Elektronen beschrieben

$$(\text{Cp}_a a)^2 (\text{Cp}_A e_1)^3 \quad \text{und} \quad (\text{Cp}_B a)^2 (\text{Cp}_B e_1)^3$$

In dieser Schreibweise steht (Cpe_1) abkürzend für (Cpe_1^+) und (Cpe_1^-) und kann deshalb mit 4 Elektronen besetzt werden.

Lassen wir die beiden Cp-Ringe in Wechselwirkung miteinander treten, dann setzt sich die Konfiguration der 10 ungesättigten Elektronen aus den molecular orbitals der Gleichung (63) zusammen, wobei es 3 mögliche Anordnungen gleicher Energie gibt

$$(\text{Cp}_a g)^2 (\text{Cp}_a u)^2 (\text{Cpe}_{1g})^2 (\text{Cpe}_{1u})^4 \quad (64)$$

$$(\text{Cp}_a g)^2 (\text{Cp}_a u)^2 (\text{Cpe}_{1g})^3 (\text{Cpe}_{1u})^3 \quad (65)$$

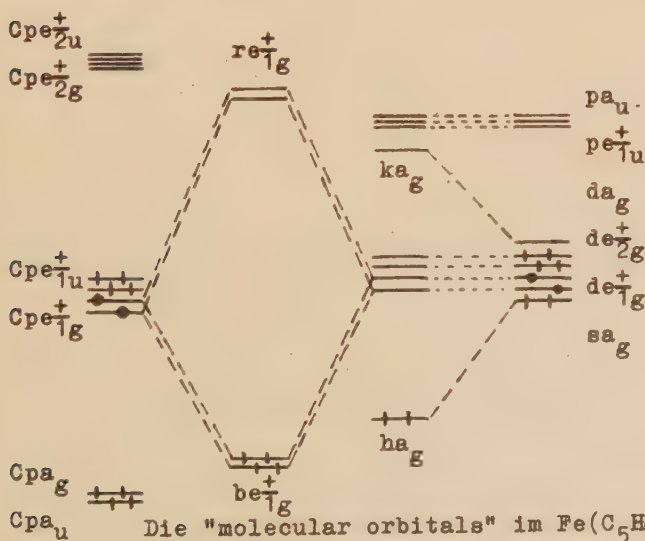
$$(\text{Cp}_a g)^2 (\text{Cp}_a u)^2 (\text{Cpe}_{1g})^4 (\text{Cpe}_{1u})^2 \quad (66)$$

Jede dieser Konfigurationen enthält 2 ungepaarte Elektronen, mit denen das Doppelringsystem eine Bindung mit einem Metallatom eingehen kann, ohne daß die Ringresonanz zusammenbricht.

4. Die Struktur des Dicyclopentadienyleisens.

In Spalte 4 der Figur 13 sind die orbitals eines freien Eisenatoms entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge aufgetragen. Die Bezeichnungsweise entspricht den Definitionen in Abschnitt 1. In der ersten Spalte sind die orbitals eines Cp-Doppelring-systems aufgetragen. Für die Besetzung dieser orbitals wählen wir von den 3 Möglichkeiten der Gleichungen (64,65,66) die Anordnung (64). Elektronen in gefüllten Schalen sind durch Kreuze, ungepaarte Elektronen durch Punkte angedeutet. Von den verschiedenen Möglichkeiten, die 8 Außenelektronen des Eisens auf die 4s und 3d-orbitals zu verteilen, wählen wir die in Abb. 13 Spalte 4 eingetragene Verteilung. Es stehen dann zwei ungepaarte Elektronen geeigneter Symmetrie zur Bildung von zwei kovalenten Bindungen zu den Ringen zur Verfügung.

Abb.13



$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist isoelektronisch mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, das heißt in beiden Verbindungen ist die Elektronenkonfiguration gleich. Abb. 13 gibt deshalb auch die orbitals in der letzteren Verbindung an.

Bevor wir die Bindungsmöglichkeiten zwischen dem Eisenatom und den Cp-Ringen untersuchen, müssen wir noch s-d-Hybridisierung am Eisenatom annehmen. Am Nullpunkt in Abb. 12 befindet sich das Eisenatom in der Molekel. An dieser Stelle ist aber die Elektronendichte der 2p-Ringelektroden relativ hoch. Infolgedessen tritt unter dem Einfluß ihres Feldes die in Abschnitt 2 besprochene Hybridisierung auf. In Spalte 3 der Abb. 13 ist dieser Erscheinung Rechnung getragen.

Für die Fe-Cp-Bindung kommen nur mit einem Elektron besetzte orbitals in Frage. Diese orbitals müssen, wie in Abschnitt 1 dargelegt, vom gleichen Symmetrietyp sein. Diese Bedingungen erfüllen die Cpe_{1g}^+ und de_{1g}^+ orbitals. Eine weitere Voraussetzung für eine Bindung, nämlich Überlappung der 2p π -orbitals der Ringe mit den de_{1g} orbitals des Eisens liegt ebenfalls vor. (Siehe in Abb. 12 die gestrichelten orbitals)

In Spalte 2 der Abb. 13 sind die bindenden orbitals be_{1g}^+ sowie die antibindenden orbitals re_{1g}^+ eingetragen. Diese orbitals sind analytisch gegeben durch

$$\begin{aligned}\text{be}_{1g}^+ &\approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cpe}_{1g}^+ + \text{de}_{1g}^+) \\ &\hspace{15em} (67) \\ \text{re}_{1g}^+ &\approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\text{Cpe}_{1g}^+ - \text{de}_{1g}^+)\end{aligned}$$

F. Die Meßergebnisse und ihre Auswertung.

Der Ausgangsstoff für die Herstellung der untersuchten Komplexverbindung war das paramagnetische $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Diese Substanz wurde in Wasser gelöst und durch den Sauerstoff der Luft zum diamagnetischen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ oxydiert. Durch Zugabe einer gesättigten NaClO_4 -Lösung wurde die Komplexverbindung $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ in hellgelber, mikrokristalliner Form ausgefällt. Die Komplexverbindung wurde nach der Filtration mit Äther getrocknet. Bei der Untersuchung dieser Verbindung konnte zunächst kein Resonanzübergang gefunden werden.¹⁾ Daraufhin wurde die Substanz in Wasser gelöst und umkristallisiert. Es entstanden dabei große nadelförmige, orangebraune Kristalle. In dieser Form wurde die Verbindung nochmals bei 3 Temperaturen im Bereich von 20 bis 80 MHz auf Quadrupolresonanz untersucht. Die dabei erhaltenen Meßergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Resonanzfrequenzen in MHz.

- 195°C	24,08	24,50	36,12	36,74
- 70°C	23,90	24,28	35,88	36,46
+ 25°C	-	-	-	-

Anmerkung: Ein Teil des CoCp_2 wurde mit Kalignost ausgefällt. Bei dieser Verbindung konnte kein Resonanzübergang gefunden werden. Die Erklärung dafür dürfte sein, daß einerseits die Verbindung sehr mikrokristallin ausgefällt wurde und nicht umkristallisiert werden konnte und andererseits wegen des grossen Anions in einem gegebenen Volumen die Anzahl der resonanzfähigen Kerne zu klein war.

1) Der Grund dafür ist in Abschnitt B7 S. 11 angegeben.

1. Berechnung der Kopplungskonstanten und des Feldgradienten.

Im Abschnitt B5 ist gezeigt worden, daß bei Quadrupolresonanzübergängen des Kobaltkerns drei Resonanzfrequenzen zu erwarten sind, die sich bei verschwindendem Asymmetrieparameter η wie 3:2:1 verhalten.

Aus dem Verhältnis 3:2 der gemessenen Frequenzen folgt deshalb:

$$\eta = 0$$

Dies bedeutet Vorliegen von Rotationssymmetrie um die Hauptbindungsachse, ein Ergebnis, das angesichts der fünfzähligen Symmetrieachse der untersuchten Verbindung auch zu erwarten war.

Bei den gemessenen Frequenzen handelt es sich um die Übergänge zwischen den Zuständen $m=\pm 7/2$ und $m=\pm 5/2$ beziehungsweise $m=\pm 5/2$ und $m=\pm 3/2$ wie aus dem Verhältnis 3:2 der gemessenen Frequenzen weiter folgt.

Die dritte, theoretisch zu erwartende Resonanzlinie, müßte bei 12,04 beziehungsweise 12,25 MHz liegen. Diese Linie konnte nicht gefunden werden, weil der Pendeloszillator bei dieser niedrigen Frequenz nicht empfindlich genug gemacht werden konnte. Ein Pendeloszillator für diesen Frequenzbereich ist im Bau und wird nach seiner Fertigstellung auch zur Untersuchung der vorliegenden Verbindung benutzt werden.¹⁾ Für die Diskussion der Bindung in der $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ -Molekel genügen jedoch die vorliegenden Meßergebnisse.

Für den Zusammenhang zwischen der Quadrupolkopplungskonstanten und der höchsten Übergangsfrequenz gilt nach Abschnitt B5:

$$\frac{eq_Q}{h} = \frac{28}{6} \nu_3 \quad (21)$$

¹⁾ siehe Anmerkung auf Seite 74

Die Kopplungskonstante wird dabei ersichtlich in Frequenzeinheiten angegeben. In der angelsächsischen Literatur ist es üblich, den Faktor h wegzulassen und die Kopplungskonstante eqQ zu schreiben. Bei der zahlenmäßigen Angabe ihres Wertes wird der Faktor h jedoch berücksichtigt.

Mit $\nu_3 = 36,43$ als Mittelwert des Dubletts folgt

$$\frac{eqQ}{h} = 170 \text{ MHz}$$

Für den Feldgradienten q_{gemessen} ergibt sich mit

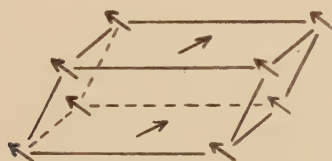
$$Q_{Co} = 0,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2 \text{ (Lit.: 21)}$$

$$q_{\text{gemessen}} = 5,86 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

2. Die Deutung des gefundenen Dubletts.

Die beiden gemessenen Übergangsfrequenzen treten als Dubletts in Erscheinung. Die Intensitäten der Komponenten sind etwa gleich. Daraus schließen wir, daß in der Elementarzelle der untersuchten Verbindung zwei chemisch nicht äquivalente Arten von Gitterplätzen vorhanden sind, deren Besetzungszahlen sich wie 1:1 verhalten. Abb. 14 zeigt schematisch die Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle (Lit.: 22).

Abb. 14



Die Pfeile
geben die
Richtung
der Molekel-
achsen an

Die Anordnung der Molekeln in der Elementarzelle

Die auf den Eckpunkten der Elementarzelle befindlichen 8 Molekeln sind bezüglich ihrer Symmetrieachsen zueinander parallel angeordnet. Jede dieser Molekeln gehört 8 Elementarzellen gleichzeitig an. Es befinden sich in der Elementarzelle noch flächenzentrierend zwei Molekeln, deren Achsen untereinander wieder parallel sind. Sie gehören jeweils zwei Elementarzellen an. Summa summarum ist jede Elementarzelle also mit zwei Molekeln verschiedener Achsenrichtung besetzt. Die Dublettstruktur der Resonanzlinien ist damit quantitativ hinsichtlich der Intensitäten ihrer Komponenten aus dem Aufbau der Elementarzelle verständlich.

3. Der Temperaturkoeffizient der Übergangsfrequenzen.

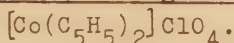
Da die Quadrupolübergänge der untersuchten Verbindung bei zwei Temperaturen gemessen werden konnten, läßt sich der Temperaturkoeffizient B (vgl. B8 S. 11) berechnen. Dabei wird lineare Abhängigkeit von der Temperatur vorausgesetzt.

$$B = -1,9 \cdot 10^{-4} \text{ (Grad}^{-1}\text{)}$$

4. Die Linienbreite der Resonanzsignale.

Die Halbwertsbreite der gemessenen Linien beträgt etwa 15 bis 20 kHz. Wir nehmen als Verbreiterungsmechanismen hauptsächlich Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Kobaltkern und den Protonen der Fünfringe und gehemmte Rotation an. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der rotierenden Molekeln zu. Die dabei resultierende Verbreiterung kann man wohl als Grund dafür ansehen, daß bei Zimmertemperatur keine Übergänge beobachtet werden konnten.

G. Die Bindungsverhältnisse in der Verbindung



1. Die Feldgradienten der Außenelektronen im freien Kobaltatom.

Um die Bindung des Kobaltatoms im untersuchten Komplex mit Hilfe der Theorie von TOWNES und DAILY zu diskutieren, müssen wir zunächst die Feldgradienten der Elektronen berechnen, welche die äußeren Schalen des freien Kobaltatoms besetzen. Da s-Elektronen keinen Feldgradienten erzeugen, die 4p-orbitals des Kobalts aber, wie wir später zeigen werden, im untersuchten Komplex nicht besetzt sind, genügt die Kenntnis der Feldgradienten der 3d-Elektronen.

Den Feldgradienten eines 3d-Elektrons berechnen wir mit Hilfe der Spin-Bahnkopplungskonstanten f_{ne} . f_{3d} -Werte für verschiedene Konfigurationen gibt die folgende Tabelle (private Mitteilung von T.M. DUNN, London).

f_{3d} -Werte im Co-Atom (interpolierte Werte in Klammer)

Konfig.	3d ⁹	3d ⁸	3d ⁷	3d ⁶	3d ⁵	3d ⁴	3d ³
$f_{3d}(\text{cm}^{-1})$	390	455	515	(580)	(650)	715	790

Konfig.	3d ⁸ 4s3d ⁷	4s3d ⁶ 4s3d ⁵	4s3d ⁴ 4s3d ⁷	4s ² 3d ⁶ 4s ²
$f_{3d}(\text{cm}^{-1})$	455	525	570 (640)	(720) 510 560

Der Zusammenhang zwischen dem Feldgradienten und der Spin-Bahnkopplungskonstanten ist gegeben durch Gl.(40)

$$a_{n10} = \frac{21 (1 + 1) e f_{n1}}{(21 - 1)(21 + 3)R \alpha^2 a_0^3 Z_i}$$

Für den Feldgradienten ergibt sich mit $l=2$, $Z_i=27-10$ und $\int 3d = 455$ für die Konfiguration $3d^8$

$$q_{320} = 8,55 \cdot 10^{15}$$

Dieser Wert für den Feldgradienten gilt für Elektronen mit der Orientierungsquantenzahl $m=0$. Mit Hilfe von Gleichung (35) läßt sich daraus der Feldgradient von Elektronen mit $m \neq 0$ berechnen. Es ergibt sich dabei:

$$q_{320} = q_{320}$$

$$q_{32+1} = \frac{1}{2} q_{320} \quad (69)$$

$$q_{32+2} = - q_{320}$$

2. Die Diskussion der Bindung in der $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ Molekel.

In Abschnitt 1. haben wir den Feldgradienten eines $3d$ -Elektrons für die Konfiguration $3d^8$, d.h. für das einfach positiv geladene Co-Atom berechnet. Die Wahl dieser Konfiguration müssen wir jetzt begründen. Es wäre naheliegend, im $[\text{CoCp}_2]\text{ClO}_4$ dem Co-Atom die Ladung $3+$, den Ringen jeweils die Ladung $1-$ zuzuordnen. Dann wäre das Kation einfach positiv geladen. Diese Ladungsverteilung widerspricht aber dem Elektroneutralitätsprinzip von PAULING, nach welchem in einem Komplex die Formalladung des Zentralatoms zwischen -1 und $+1$ liegt. Zum Beispiel beträgt die Formalladung des Zentralatoms im FeCp_2 und NiCp_2 nach Pauling (Lit.: 23) $-0,22$ beziehungsweise $-0,11$.

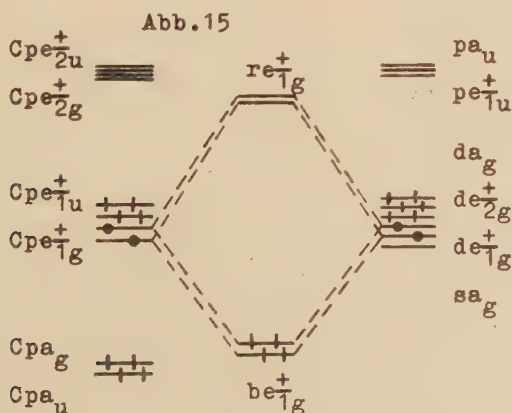
T. M. DUNN vergleicht die $\int 3d$ -Werte für mehrere Atome in Komplexverbindungen mit den entsprechenden $\int 3d$ -Werten der ein- und mehrfach positiv geladenen

freien Atome und kommt dabei zu dem Schluß, daß in Komplexen die Zentralatome im wesentlichen einfach positiv geladen sind (Lit.:24).

Wir gehen deshalb von der $3d^8$ -Konfiguration des einfach positiv geladenen Co-Atoms aus, wobei wir annehmen, daß die Fünfringe neutral sind. Im Verlauf der folgenden Diskussion werden wir sehen, daß die Ladung des zentralen Co-Atoms als Folge der angenommenen Bindungsvorstellung noch etwas modifiziert wird.

- a) Zunächst möge die einfachste Bindungsvorstellung diskutiert werden:

Nach dieser Vorstellung ist das Co^+ -Ion der Konfiguration $3d^8$ durch je eine rein kovalente Bindung der beiden d_{+1} -Elektronen an die beiden Fünfringe gebunden. Die beiden $3d_0$ -Elektronen bilden zusammen mit den $4d_{+2}$ -Elektronen nicht bindende Elektronenpaare. Unter Verwendung der im Abschnitt D1 eingeführten Bezeichnungsweise für die orbitals ergibt sich für die Elektronenverteilung nach der molecular orbital Theorie folgende Verteilung (Abb. 15)



Die "molecular orbitals" im $Co(C_5H_5)_2^+$ Radikal

Der molekulare Feldgradient am Kobaltkern setzt sich wie folgt zusammen:

$$q_{\text{berechnet}} = 4 \cdot \frac{1}{2} q_{32+1} + 4q_{32+2} + 2q_{320} \quad (70)$$

In Gl. (70) ist 3d-4s-Hybridisierung unberücksichtigt gelassen. Bei Annahme von Hybridisierung würde der Koeffizient von q_{320} kleiner werden und dabei, wie weiter unten zu sehen ist, die Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Feldgradienten größer werden (vergleiche Abb. 15 mit Abb. 13).

Der erste Term gibt den Beitrag der 4 bindenden Elektronen an, wobei ein Bindungselektron nach TOWNES und DAILY¹⁾ zum Feldgradienten nur den halben Beitrag eines nicht bindenden Elektrons liefert. Die anderen beiden Terme geben die Beiträge der 3 nicht bindenden Elektronenpaare zum Feldgradienten an. Mit Hilfe der Umrechnungstabelle (69) folgt dann aus (70)

$$q_{\text{berechnet}} = q_{320} + 2q_{320} - 4q_{320} = -q_{320} \quad (71)$$

Bei unseren Rechnungen geben wir dem Beitrag eines Elektrons mit $m=0$ zum Feldgradienten willkürlich positives Vorzeichen. Dann müssen wir den entsprechenden Beitrag eines Elektronenloches negativ ansetzen. Negatives Vorzeichen erhalten dann auch die Beiträge von d_{+2} -Elektronen wie aus Tabelle (69) ersichtlich ist. Beim Quadrupolresonanzverfahren ist nur der Absolutbetrag der Kopplungskonstanten beziehungsweise des Feldgradienten bestimmbar. Beim Vergleich des gemessenen mit dem errechneten Feldgradienten müssen wir daher das Vorzeichen des berechneten Feldgradienten unberücksichtigt lassen. Bei der Zusammensetzung der Beiträge zum errechneten Feldgradienten sind ihre

1) bei rein kovalenter Bindung (vgl. C4-1)

Vorzeichen selbstverständlich zu berücksichtigen.

Für den Betrag des berechneten Feldgradienten erhalten wir mit $q_{320} = 8,55 \cdot 10^{15}$

$$|q_{\text{berechnet}}| = 8,55 \cdot 10^{15}$$

Aus der gemessenen Übergangsfrequenz hatten wir erhalten:

$$q_{\text{gemessen}} = 5,86 \cdot 10^{15}$$

Wir müssen nun überlegen, ob diese beiden Werte nicht etwa innerhalb der Fehlergrenze gleich sind.

$q_{\text{berechnet}}$ hängt vom Spinbahnkopplungsparameter ξ ab.

ξ beruht auf spektroskopischen Messungen, sodaß ein möglicher Fehler höchstens einige Prozent betragen dürfte. q_{gemessen} hängt von der gemessenen Übergangsfrequenz ab. Als möglichen Fehler nehmen wir den Abstand des angenommenen Mittelwerts der Frequenz von einer Komponente des Dubletts an. Dieser Abstand beträgt 0,31 MHz. Der mögliche Fehler liegt darum bei etwa 1%. Wir sehen also, daß $q_{\text{berechnet}}$ und q_{gemessen} keinesfalls übereinstimmen.

Der Vergleich beider Werte zeigt, daß die hier angenommene Bindungsvorstellung noch zugrob ist, um die Verhältnisse im $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ -Komplex richtig zu beschreiben. In den folgenden Abschnitten wollen wir darum diese Bindungsvorstellung verfeinern.

- b) E. O. FISCHER nimmt an (Lit.: 25), daß auch die 4p-orbitals teilweise besetzt und an der Bindung beteiligt sind. Wir wollen überlegen, wie solch eine Annahme den von uns im Abschnitt a berechneten Feldgradienten, dessen Betrag sich als zu groß erwiesen hat, modifizieren würde. Eine gleichmäßige Besetzung aller 4p-orbitals würde infolge kugelsymmetrischer Ladungsverteilung zum Feldgradienten keinen Beitrag

liefern. Aus geometrischen Gründen überlappen die in Frage kommenden Ringorbitals mit den $p_{\pm 1}$ -orbitals stärker als mit dem p_0 -orbital. Als Folge davon wären die energetisch tiefer liegenden $p_{\pm 1}$ -orbitals stärker als p_0 besetzt. Wegen $q_{41\pm 1} = -\frac{1}{2}q_{410}$ würde eine derartige Besetzung in der z-Richtung ($m=0$) einen negativen Beitrag zu unserem berechneten Feldgradienten liefern, d. h. die Diskrepanz zum gemessenen Wert vergrößern. Wir machen deshalb die Annahme, für die übrigens auch energetische Gründe anzuführen sind, daß die 4p-orbitals unbesetzt sind.

Gegen die Annahme einer Edelgaskonfiguration im Zentralatom spricht unter anderem die hohe negative Aufladung, die dabei resultieren würde. Man kann dagegen die Paulingsche Elektroneutralitätsregel sowie die oben geschilderten Ausführungen von T. M. DUNN in das Feld führen. Das Vorhandensein von Quadrupolübergängen schließt eine Edelgaskonfiguration aus. Eine etwaige Verzerrung der kugelsymmetrischen Elektronenverteilung würde zu einem viel kleineren Feldgradienten führen. Inzwischen wurde auch im Komplex $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ von H. THIEME (Diplomarbeit an diesem Institut) die Mn-Quadrupolresonanz gefunden. Entgegen der Annahme von E. O. FISCHER kann daher auch in dieser Verbindung Edelgaskonfiguration nicht vorliegen.

- c) Die im Abschnitt a) entwickelte Bindungsvorstellung wollen wir dahingehend verfeinern, daß wir einen Teil der d_{+2} nicht bindenden Elektronen in Ringorbitals geeigneter Symmetrie abschieben. Offensichtlich kommen dafür die Cpe_{2g}^+ -orbitals der Ringe in Frage. Wir bezeichnen mit x den Bruchteil der pro Elektron an die Ringe abgegebenen Ladung. Im ganzen werden dann 4x Elektronen an die Ringe abgegeben.

Für den Feldgradienten am Kobaltkern gilt:

$$\begin{aligned}
 -q_{\text{berechnet}} &= 4 \cdot \frac{1}{2} q_{32+1} + 2q_{320} + 4(1-x)q_{32+2} \\
 &= q_{320} + 2q_{320} - 4(1-x)q_{320} \\
 &= (4x-1)q_{320} \quad (72)
 \end{aligned}$$

Wir fassen x als Variable auf und bestimmen ihren Wert so, daß der berechnete Feldgradient gleich dem gemessenen wird. Die Rechnung ergibt:

$$x = 0,079$$

Nach unserer Vorstellung müßte das Zentralatom demnach insgesamt 0,3 Elektronen an die Ringe abgeben. Nach neuesten Ergebnissen von H. HARTMANN, Frankfurt (Vortrag in München) liegen die cpe_{2g}^+ orbitals der Ringe tiefer als infolge eines Rechenfehlers bisher angenommen wurde. Eine Wechselwirkung mit den d_{+2} orbitals wird dadurch erleichtert. Diese Tatsache stützt unsere Vorstellung. Da wir vom einfach positiv geladenen Co-Atom ausgegangen sind, beträgt die positive Ladung jetzt +1,3.

- d) Im Abschnitt c) wurde Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Feldgradienten dadurch erzielt, daß Elektronen, die einen negativen Beitrag zum Feldgradienten liefern, in die Ringe abgeschoben wurden. Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Feldgradienten läßt sich auch erreichen, wenn Elektronen mit einem positiven Beitrag zum Feldgradienten näher an den Kobaltkern herangeführt werden. Da das nicht bindende d_o -Elektronenpaar nicht verschoben werden kann, kommen für diesen Mechanismus nur die 4 bindenden d_{+1} Elektronen in Frage.

Diese Überlegung soll nun quantitativ durchgeführt werden, wobei die Verlagerung von Bindungselektronen als Polarisierung der vorher rein kovalenten Bindung aufgefaßt werden kann.

Die Bindungsortbitale setzen sich aus Ringorbitalen und atomaren Orbitalen des Kobalts zusammen.

$$\psi_{\text{bindend}} = a \cdot C p e_{1g}^+ + b d e_{1g}^+ \quad (73)$$

Die Normierungsbedingung lautet:

$$1 = a^2 + b^2 + 2abS$$

Wir setzen $S=0$. Die Zulässigkeit dieses Ansatzes ist in Abschnitt C4-1 S. 27 begründet worden. Es ist dann:

$$1 = a^2 + b^2$$

Der Beitrag, den ein Bindungselektron zum Feldgradienten liefert, ist gegeben durch Gleichung (45) in C3. Es ist also:

$$q_{\text{Bindungselektron}} = b^2 q_{32\pm1} \quad (74)$$

Für den gesamten Feldgradienten am Kobaltkern folgt damit:

$$\begin{aligned} q_{\text{berechnet}} &= 4 \cdot q_{\text{Bin.elekt.}} + 2q_{320} + 4q_{32\pm2} \\ &= 4 \cdot b^2 \cdot q_{32\pm1} + 2q_{320} + 4q_{32\pm2} \\ &= 4 \cdot b^2 \cdot \frac{1}{2} q_{320} + 2q_{320} - 4q_{320} \\ &= 2(b^2 - 1) q_{320} \end{aligned}$$

Wir bestimmen b^2 so, daß wieder Gleichheit zwischen gemessenen und berechneten Feldgradienten erreicht wird.

$$|q_{\text{gemessen}}| = |q_{\text{berechnet}}|$$

Diese Beziehung ist mathematisch äquivalent mit den beiden Fallunterscheidungen:

$$\text{I. } q_{\text{gemessen}} = q_{\text{berechnet}}$$

$$\text{II. } q_{\text{gemessen}} = -q_{\text{berechnet}}$$

Aus der Normierungsbedingung folgt $b^2 \leq 1$. Um eine reelle Lösung für b^2 zu erhalten, müssen wir Gleichung II anwenden. Mit $q_{\text{gemessen}} = 5,86 \cdot 10^{15}$ und $q_{320} = 8,55 \cdot 10^{15}$ erhalten wir

$$b^2 = 0,66$$

Für die Bindungssorbitals erhalten wir (76)

$$\psi_{\text{bindend}} = \sqrt{0,34} \text{ } c p e_{1g}^+ + \sqrt{0,66} \text{ } d e_{1g}^+$$

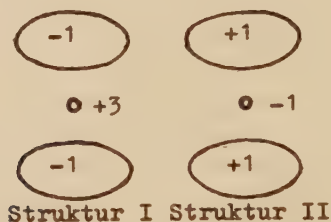
Wir haben bisher von der "molecular orbital"-Theorie Gebrauch gemacht. In dieser Theorie hat Polarisierung der Bindung die Beziehung $a^2 \neq b^2$ zur Folge.

Aus den Koeffizienten der orbitals in Gleichung (76) läßt sich die Ladung des Kobaltatoms bestimmen. Da die d_{+1} orbitals des Co-Atoms ursprünglich mit je einem Elektron besetzt waren, in der Molekel aber von den 4 Bindungselektronen durchschnittlich $4b^2$ d.h. 2,64 Elektronen in diesen d_{+1} orbitals vorhanden sind, sind von den Ringen als Folge der angenommenen Polarisierung der Bindungen 0,64 Elektronen an das Co-Atom abgegeben worden. Das ursprünglich 1fach positiv geladene Co-Atom ist jetzt 0,36fach positiv geladen.

Dieses Ergebnis läßt sich auch in der Sprache der "valence bond"-Theorie formulieren. Wir gehen dabei

entsprechend der $3d^8$ -Konfiguration, vom einfach positiv geladenen Co-Atom aus. Von den insgesamt 4 Bindungselektronen stammen 2 Elektronen aus den Ringen und zwei Elektronen vom Kobaltatom. Wir nehmen nun zwei Strukturen an, bei denen die 4 Bindungselektronen entweder zur Gänze den Ringen oder dem Kobaltatom angelagert sind¹⁾. Die formale Ladungsverteilung in der Verbindung unter Annahme dieser Strukturen zeigt Abbildung 16.

Abb.16



Die tatsächlich vorliegende Bindung kommt durch Überlagerung dieser beiden Strukturen zustande. Aus den Koeffizienten a und b kann man die Anteile dieser Strukturen berechnen. Die Rechnung ergibt:

Struktur I: 34 % Struktur II: 66 %

Die vorliegende Diskussion entspricht der von H. HARTMANN angegebenen Untersuchung des $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ -Ions

1) Da es sich um die Verschiebung von Elektronenpaaren handelt, ist keine der beiden Strukturen paramagnetisch.

bezüglich der chemischen Bindung (Lit.: 26). H. Hartmann nimmt ebenfalls zwei Bindungsortitals an, die durch Linearkombination von zwei d-orbitals des Kobalts mit zwei Linearkombinationen der Ligandenorbitals zusammengesetzt sind. Diese beiden Bindungsortitals sind mit je zwei Elektronen besetzt. Je nach dem Betrag der Koeffizienten in diesen Linearkombinationen sind die vier Bindungselektronen entweder dem Co-Atom oder den NH_3 -Liganden angelagert, wobei dann das Co-Atom die formale Ladung -1 beziehungsweise +3 trägt.

Bei der Deutung des Meßergebnisses wurde im Abschnitt c) Elektronenverschiebung vom Zentralatom an die Fünfringe und im Abschnitt d) Elektronenverschiebung von den Fünfringen zum Zentralatom zur Erklärung des gemessenen Feldgradienten angenommen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Mechanismen, von denen jeder für sich zur Erklärung des Beobachtungsmaterials ausreicht, ist nicht möglich. Es ist jedoch anzunehmen, daß tatsächlich beide Mechanismen gleichzeitig zum Tragen kommen.

H. Zusammenfassung.

Ein Quadrupolresonanzspektrograph für den Bereich von 20 bis 80 MHz wurde aufgebaut. Messungen mit diesem Apparat sind bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes möglich.

Mit diesem Gerät konnten bei -195°C zwei der drei theoretisch zu erwartenden Resonanzübergänge des Kobaltkerns in der Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ gefunden werden (Lit.: 27). Diese Übergänge sind die ersten und bis jetzt einzigen Übergänge des Kobaltkerns, die beobachtet werden konnten.

Die Theorie von TOWNES und DAILY wurde ausführlich widergegeben. Mit Hilfe dieser Theorie wurden dann aus den Meßergebnissen Rückschlüsse auf die Bindung des Kobaltatoms im untersuchten Komplex gezogen. Dabei ergab sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis, wenn man je eine Einfachbindung vom Kobaltatom zu den Fünfringen annimmt und in geringem Maße Elektronenverschiebung zwischen dem Zentralatom und den Ligandenringen zuläßt.

Anmerkung: Inzwischen konnte auch der dritte bei etwa 12 MHz liegende Resonanzübergang des Kobaltkerns von H. Klocke mit einem abgeänderten Pendeloszillator gefunden werden (Diplomarbeit an diesem Institut).

J. Literaturangaben.

1. H.G. DEHMELT u. H. KRÜGER: Z. Physik 129, 401 (1951)
2. H.G. DEHMELT: Am. J. Phys. 22, 110
3. T.P. DAS u. E.L. HAHN: Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, New York: Academic Press Inc. (1958)
4. C.H. TOWNES: Determination of Nuclear Quadrupole Moments, Handbuch Physik 38/I, 377 (1958)
5. R.E. TREES: Phys. Rev. 92, 308
6. R. STERNHEIMER: Phys. Rev. 84, 244 (1951)
7. C.H. TOWNES u. A.L. SCHAWLOW: Microwave Spectroscopy, New York: McGraw Hill (1955)
8. FOLEY, STERNHEIMER u. TYCKO: Phys. Rev. 93, 734 (1954)
9. C.H. TOWNES u. B.P. DAILY: J. Chem. Phys. 17, 782 (1949)
10. W. GORDY: Disc. Faraday Soc. 19, 14 (1955)
11. W. MOFFIT: J. Am. Chem. Society 76, 3386
12. R.V. POUND u. G.D. WATKINS: Phys. Rev. 82, 343 (1951)
13. N.J. HOPKINS: Rev. Sci. Instrum. 20, 401 (1949)
14. T.C. WANG: Phys. Rev. 99, 566 (1955)
15. A. ROBERTS: Phys. Rev. 72, 182 (1947)
16. P.J. BRAY: J. Chem. Phys. 27, 551 (1957)
17. J.R. WHITEHEAD: Superregenerative Receivers, Cambridge: University Press (1950)
18. G. LAUKIEN: Kernmagnetische Hochfrequenzspektroskopie, Handbuch Physik 38/I, 212
19. E.M. PURCELL u. F. REIF: Phys. Rev. 91, 631 (1953)
20. P. GRIVET: La résonance paramagnétique nucléaire, Paris (1955) Centre national de la recherche scientifique
21. D.v. EHRENSTEIN, H. KOPFERMANN u. S. PENSELIN: Z. Physik 159, 230 (1960)
22. E.O. FISCHER: Rec. Trav. Chim. Pays Bas, Amsterdam: Jan. 56, 633
23. L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond, New York: Cornell University Press 1960, S. 385
24. T.M. DUNN: J. Chem. Soc. 1959, 623
25. E. RUCH u. E.O. FISCHER: Z. Naturforsch. 76, 676 (1952)
26. H. HARTMANN: Theorie der chemischen Bindung, Göttingen Springer-Verlag S. 235 (1954)
27. J. VOITLANDER u. R. LONGINO: Naturw. 46, 664 (1959)

Lebenslauf.

Ich, Rafael Longino, wurde am 19. März 1930 in Kaschau (CSR) geboren als Sohn des Bürgerschuldirektors Raphael Longino und seiner Frau Lenke, geborene Walko.

Die Volksschule und die unteren Klassen der Bürgerschule besuchte ich in Göllnitz (CSR). Als sich im Jahre 1944 die Front unserer Heimat näherte, wurden wir evakuiert.

Von Österreich kamen wir schließlich im Mai 1945 nach Niederaschau im Chiemgau. Von dort aus besuchte ich die Oberrealschule in Traunstein, wo ich im Jahre 1950 die Reifeprüfung ablegte.

Im November 1950 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik. Während meines ganzen Studiums war ich als Nachhilfelehrer tätig.

Nach Ablegen des Vordiploms kam ich im April 1956 an das Physikalisch-Chemische Institut, wo ich seither unter Leitung von Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab und Herrn Dr. J. Voitländer arbeite.

